

# UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

Departamento de Geodinámica



## TESIS DOCTORAL

### Interacciones acuífero-lago y biogeoquímica del nitrógeno en ambientes kársticos

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Ana Rolindes Eugercios Silva

Directores

Miguel Álvarez Cobelas  
Esperanza Montero González

Madrid, 2013

**TESIS DOCTORAL**

**INTERACCIONES ACUÍFERO-LAGO  
Y BIOGEOQUÍMICA DEL NITRÓGENO  
EN AMBIENTES KÁRSTICOS**

***MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CC. GEOLÓGICAS***

***PRESENTADA POR:***

**ANA ROLINDES EUGERCIOS SILVA**

**MADRID, 2012**

***DIRIGIDA POR:***

**Vº Bº de los Directores:**

**Dr. Miguel Álvarez Cobelas**

Departamento de Biología Ambiental

Museo Nacional de Ciencias Naturales

Consejo Superior de Investigaciones Científicas

**Dra. Esperanza Montero González**

Departamento de Geodinámica

Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid



# **ÍNDICE GENERAL**

**AGRADECIMIENTOS**

**ÍNDICE DETALLADO**

**ÍNDICE DE FIGURAS INTERCALADAS EN LA MEMORIA**

**ÍNDICE DE TABLAS INTERCALADAS EN LA MEMORIA**

**ÍNDICE DE ANEXOS (CD-ROM)**

**ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS, SÍMBOLOS Y UNIDADES**

**RESÚMEN/ABSTRACT**





## AGRADECIMIENTOS

Todas las Tesis Doctorales, y en especial aquéllas con un gran componente de trabajo en campo como ésta, involucran a un importante número de personas, un gran equipo, que con su esfuerzo ha hecho posible su realización, y a los que quiero expresar mi más sincero agradecimiento.

Primero, a mis directores de tesis. Al Dr. Miguel Álvarez Cobelas, por su inmensa sabiduría, por inculcarme el valor de pensar y por enseñarme a amar la ciencia hasta convertirse en el centro de mi vida. A la Dra. Esperanza Montero González, por su sinceridad, por sus mil y una correcciones de esta Tesis y por su alegría y optimismo, que tantas veces me han ayudado a seguir adelante. Gracias a ambos por confiar en mí, por ser grandes profesionales y, sobre todo, grandes personas.

A mis compañeros de departamento, a los cuales tengo que agradecer su ayuda, tanto en campo como en laboratorio, y sus orientaciones en la resolución de problemas técnicos y dudas científicas. A María José Ortiz, por orientarme en mis inicios, por las mañanas de escalera y las tardes de confesiones, por obligarme a salir del *zulo* y por ser tan amiga de sus amigos. A Laura Parrilla y Raquel Rey (*zipi* y *zape*), por traer la alegría al departamento, por los días de risas y risas con ellas y su sentido del humor, porque existe la especie de *rañas* en La Mancha, por el vaso con hielos dentro y por el gel de manos tan estupendo que descubrimos. *La Mancha is different*. A Lilia Serrano, por dar ese sabor latino al centro, por sus frases estupendas y por su inocencia y su dulzura. A Luis Ayala, por su compromiso y eficacia, su saber estar y por darnos su visión masculina del mundo. A Ángel Rubio, por ayudarme con los análisis y técnicas analíticas y por los estupendos desayunos de tortilla. Y al resto de compañeros de departamento, a Juan Carlos Rodríguez, Salvador Sánchez, Celia Ruiz; antiguos compañeros, Elisa Piña y Eva López; y otros compañeros externos, Santos Cirujano, Raquel Sánchez, Ana Meco, Guillermo Herrera, por su ayuda, su disponibilidad y por ser un grupo único. Gracias a todos.

Al resto de mis compañeros *cecemeaceros*: a Clara, que me recuerda tanto mi querida Valencia; a mi pequeña Vane, por ser casi o igual de rara que yo; a Sergio, por las intensas conversaciones que hemos mantenido y sus ideas ilustrativas; a Mariana, porque es la única que comprende mi lado maruja; a Raúl, por enseñarnos a jugar a trovadores y juglares; y al resto de compañeros que componen el nutrido grupo del centro: Beatriz, Irene, Jelena, José Miguel, Martín, Xavi, etc. por no ser solamente compañeros sino por haber compartido todos juntos nuestras horas de ocio.

Asimismo, quería agradecer a Marisa Colmenero, directora del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera durante el periodo de estudio, por su colaboración y asesoramiento. A Manolo, Valentín y al resto de agentes medioambientales del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera, por facilitarnos el trabajo en los muestreos mensuales con su ayuda personal y logística, por poner a nuestra disposición los datos de niveles de las lagunas y termopluviométricos de las estaciones de Era Vieja y Ruidera y por su buena voluntad y amplia sonrisa.

También quería agradecer a Luis Moreno Merino, Javier Heredia Díaz y Almudena de la Losa, del Instituto Geológico y Minero de España, por prestarnos la bomba sumergible de agua subterránea y enseñarnos tan amablemente su uso y funcionamiento. Asimismo, se agradece a la

Comunidad de Regantes del Acuífero 24 su disposición para facilitarnos los trámites y permisos para muestrear el agua subterránea en las fincas privadas y al Instituto Técnico Provincial de Albacete (ITAP) y, en especial, a Horacio López Córcoles por su labor y asesoramiento.

A Manuel Benítez, perteneciente al departamento de Biología Ambiental del Museo Nacional de Ciencias Naturales, por su practicidad y sencillez a la hora de explicar los tratamientos estadísticos.

Al Servicio General de Análisis del Instituto de Ciencias Agrarias, que me han ayudado con ciertas técnicas analíticas, en especial a Octavio Cedenilla, Elena Fernández y Luis Cuadra.

A Pedro Martínez Santos, profesor del Departamento de Geodinámica de la Facultad de Ciencias Geológicas (UCM), experto en modelización, por su contribución y su paciencia en la construcción del modelo de flujo y de transporte de nitrato. Sin su ayuda, no me habría sido posible conseguirlo.

A Kevin Hiscock, por recibirme y abrirme las puertas en la Facultad de Ciencias Medioambientales de la Universidad de East Anglia, Norwich, Reino Unido, por su humanidad y excelencia.

A la Agencia Estatal de Meteorología por la cesión de los datos termopluviométricos del Campo de Montiel. A la Confederación Hidrográfica del Guadiana, en especial a Pepe Aragón, y al Instituto Geológico y Minero de España, por facilitarme los datos de piezometría y calidad de la zona de estudio.

Quería agradecer al Ministerio de Educación y Ciencia, por concederme una beca de Formación de Personal Investigador que me ha permitido realizar esta Tesis Doctoral. Los trabajos de investigación que se presentan en esta Tesis han sido financiados por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT, proyecto CGL2006-02346).

Y ahora viene la parte más personal. Esta Tesis Doctoral es en parte gracias al apoyo incondicional de mi grupo de amigos: Yohanna, Laura, Ruth, Beatriz, Sergio, Patricia, Eduardo, Vanessa, Margarita, Javier, Ito, Silvia, Luisa, Carlos, Patri y Javi (*churretes*) y todos los amigos de amigos que también son mis amigos. Gracias a todos por los chistes, risas, alegrías y fiestas que hemos compartido juntos.

Quería hacer una mención especial a mis padres, Antonio y Ana. Me han ayudado muchísimo estos últimos años y, gracias a ellos, he podido terminar esta Tesis. Sin su ayuda no sé dónde estaría ahora. Gracias de corazón. Os quiero. También quería nombrar a mis hermanos y sobrinos, por las innumerables comidas, cumpleaños y celebraciones varias que hemos compartido juntos, pequeñas cosas, pequeños detalles que dan sentido a mi vida.

Y a Norman, mi vida, mi tesoro, mi universo. Por su comprensión, su paciencia, por su apoyo. Por quererte y por quererme tanto. Por dar plenitud a mi vida. No concibo un futuro sin ti. Mi *cielete*. Te quiero.

*Y a Denisse,*

*siempre ocuparás una parte de mi corazón.*

## ÍNDICE DETALLADO

<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
I.1. MARCO CIENTÍFICO .....	3
I.2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA .....	3
I.3. OBJETIVOS .....	12
 <b>II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>17</b>
II.1. FUNCIONAMIENTO DE LOS ACUÍFEROS KÁRSTICOS .....	17
II.2. EL SISTEMA CARBONATADO .....	19
II.2.1. Especies carbonatadas.....	19
II.2.2. Disolución de calcita y dolomita .....	21
II.2.3. Desgasificación .....	22
II.2.4. Disolución incongruente de dolomita .....	23
II.2.5. Dolomitización.....	24
II.2.6. Dedolomitización.....	24
II.3. EL CICLO DEL NITRÓGENO .....	25
II.3.1. Transformaciones biogeoquímicas del nitrógeno .....	26
II.3.1.1. Fijación .....	27
II.3.1.2. Asimilación-Inmovilización .....	27
II.3.1.3. Amonificación.....	28
II.3.1.4. Nitrificación .....	28
II.3.1.5. Desnitrificación.....	28
II.3.1.6. Volatilización.....	29
II.3.1.7. Alteración antrópica del ciclo del nitrógeno.....	29
II.3.2. Origen del nitrato .....	30
II.3.2.1. Alteraciones de las relaciones isotópicas del $\delta^{15}\text{N}$ y el $\delta^{18}\text{O}$ en los fertilizantes agrícolas.....	31
 <b>III. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS Y METODOLÓGICOS.....</b>	<b>37</b>
III.1. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS.....	37
III.2. ANTECEDENTES METODOLÓGICOS.....	40
III.2.1. Modelización de la lixiviación de nitrógeno desde el suelo hacia la zona saturada.....	40
III.2.2. Modelización del flujo y el transporte de nitratos del agua subterránea .....	42
III.2.2.1. Modelización del flujo.....	42
III.2.2.2. Modelización del transporte de nitrato .....	47

III.2.3. Modelización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas.....	49
III.2.4. Origen del nitrato y estudio de la desnitrificación.....	51
III.2.4.1. Origen del nitrato.....	52
III.2.4.2. Estudio de la desnitrificación .....	52
<b>IV. MARCO GEOGRÁFICO .....</b>	<b>61</b>
IV.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA.....	61
IV.2. CLIMATOLOGÍA .....	62
IV.2.1. Clima regional .....	62
IV.2.2. Régimen termopluviométrico del periodo de estudio .....	65
IV.3. HIDROLOGÍA.....	66
IV.4. USOS DEL SUELO Y FUENTES POTENCIALES DE NITRÓGENO .....	71
<b>V. MARCO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO.....</b>	<b>77</b>
V.1. MARCO GEOLÓGICO .....	77
V.1.1. Encuadre geológico .....	77
V.1.2. Estratigrafía.....	77
V.1.2.1. Paleozoico.....	77
V.1.2.2. Mesozoico.....	78
V.1.2.2.1. <i>Triásico</i> .....	78
V.1.2.2.2. <i>Jurásico</i> .....	80
V.1.2.2.3. <i>Cretácico</i> .....	81
V.1.2.3. Cenozoico .....	81
V.1.2.3.1. <i>Terciario</i> .....	81
V.1.2.3.2. <i>Cuaternario</i> .....	82
V.1.3. Tectónica.....	83
V.2. MARCO HIDROGEOLÓGICO.....	85
<b>VI. METODOLOGÍA .....</b>	<b>93</b>
VI.1. TRABAJOS DE GABINETE .....	94
VI.1.1. Recopilación y análisis bibliográfico .....	94
VI.1.1.1. Análisis bibliográfico .....	94
VI.1.1.2. Recopilación de datos existentes.....	96
VI.1.1.2.1. <i>Datos climatológicos</i> .....	96
VI.1.1.2.2. <i>Datos piezométricos y de calidad química de pozos, sondeos y manantiales y caudales de estaciones de aforo</i> .....	97
VI.1.1.2.3. <i>Tipos de cultivo y superficies de regadío</i> .....	98
VI.1.2. Calibración de la instrumentación.....	99

VI.2. TRABAJOS DE CAMPO .....	99
VI.2.1. Laguna Conceja .....	100
VI.2.1.1. Análisis de variables físico-químicas .....	100
VI.2.1.2. Toma de muestras .....	101
VI.2.1.2.1. <i>Toma de muestras de agua</i> .....	101
VI.2.1.2.2. <i>Toma de muestras en la interfase agua-sedimento</i> .....	102
VI.2.2. Acuífero del Campo de Montiel .....	103
VI.2.2.1. Análisis de parámetros <i>in situ</i> .....	103
VI.2.2.2. Toma de muestras de agua .....	104
VI.3. TRABAJOS DE LABORATORIO .....	107
VI.3.1. Análisis de elementos mayoritarios y nutrientes .....	107
VI.3.2. Análisis de isótopos estables del nitrato .....	108
VI.3.3. Experimentos de incubación .....	109
VI.3.3.1. Incubación de muestras de agua de la laguna: cuantificación de procesos biogeoquímicos del N .....	109
VI.3.3.1.1. <i>Incubación de muestras para cuantificar el proceso de desnitrificación</i> .....	109
VI.3.3.1.2. <i>Incubación de muestras para cuantificar los procesos de amonificación y nitrificación</i> .....	113
VI.3.3.2. Incubación de muestras de agua subterránea .....	114
VI.4. TRATAMIENTO DE DATOS .....	115
VI.4.1. Trabajos de modelización .....	115
VI.4.1.1. Caracterización hidroquímica del acuífero .....	115
VI.4.1.1.1. <i>Cálculos hidroquímicos</i> .....	115
VI.4.1.1.2. <i>Análisis estadístico</i> .....	116
VI.4.1.1.3. <i>Modelización hidrogeoquímica</i> .....	117
VI.4.1.2. Modelización del acuífero del Campo de Montiel .....	119
VI.4.1.2.1. <i>Discretización del modelo</i> .....	119
VI.4.1.2.2. <i>Parámetros hidrogeológicos</i> .....	121
VI.4.1.2.2.1. <i>Conductividad hidráulica</i> .....	122
VI.4.1.2.2.2. <i>Porosidad</i> .....	123
VI.4.1.2.2.3. <i>Zonas de drenaje (drenes)</i> .....	123
VI.4.1.2.3. <i>Modelización del flujo del agua subterránea</i> .....	124
VI.4.1.2.3.1. <i>Potenciales hidráulicos iniciales</i> .....	124
VI.4.1.2.3.2. <i>Recarga</i> .....	125
VI.4.1.2.3.3. <i>Extracciones de agua por bombeo</i> .....	129
VI.4.1.2.4. <i>Modelización del transporte de nitrato</i> .....	130
VI.4.1.2.4.1. <i>Concentración inicial de nitrato</i> .....	130

VI.4.1.2.4.2. <i>Advección</i> .....	131
VI.4.1.2.4.3. <i>Difusión y dispersión</i> .....	131
VI.4.1.2.4.4. <i>Reacción química de la desnitrificación</i> .....	132
VI.4.1.2.4.5. <i>Concentración del contaminante en fuentes o sumideros</i> .....	133
VI.4.1.2.5. <i>Estimación de la lixiviación de nitrógeno</i> .....	133
VI.4.2. Estimación de los procesos biogeoquímicos del nitrógeno en el acuífero y en la laguna Conceja.....	135
VI.4.2.1. Origen del nitrato y evidencia de desnitrificación usando los isótopos estables del nitrato .....	135
VI.4.2.2. Tasas de desnitrificación mediante gradientes de nitrato .....	136
VI.4.2.2.1. <i>Gradientes de nitrato in situ</i> .....	136
VI.4.2.2.2. <i>Gradientes de nitrato mediante experimentos de incubación en el laboratorio</i> .....	138
VI.4.2.3. Tasas de procesos biogeoquímicos en la laguna Conceja .....	139
VI.4.2.3.1. <i>Retención de nitrógeno mediante balance de masas</i> .....	139
VI.4.2.3.2. <i>Tasa de desnitrificación mediante la técnica el par isotópico (ITP)</i> .....	144
VI.4.2.3.3. <i>Tasas de amonificación y nitrificación mediante la técnica del N-Serve</i> .....	146
<b>VII. CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA DEL ACUÍFERO DE CAMPO DE MONTIEL</b> .....	<b>151</b>
VII.1. GRUPOS HIDROQUÍMICOS .....	151
VII.2. PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS .....	158
VII.3. ANÁLISIS FACTORIAL .....	165
VII.4. MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA.....	170
VII.5. KARSTIFICACIÓN EN EL ACUÍFERO DEL CAMPO DE MONTIEL.....	185
<b>VIII. MODELIZACIÓN DEL FLUJO Y DEL TRANSPORTE DE NITRATO</b> .....	<b>193</b>
VIII.1. INTRODUCCIÓN.....	193
VIII.2. MODELIZACIÓN DEL FLUJO DE AGUA SUBTERRÁNEA.....	193
VIII.2.1. Calibración y validación del modelo .....	195
VIII.2.2. Resultados.....	208
VIII.2.3. Limitaciones de la modelización .....	215
VIII.3. MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE NITRATO .....	216
VIII.3.1. Calibración y validación del modelo .....	218
VIII.3.2. Resultados.....	222
<b>IX. ESCENARIOS FUTUROS</b> .....	<b>233</b>
IX.1. INTRODUCCIÓN .....	233

IX.2. MOTORES O IMPULSORES DEL CAMBIO .....	236
IX.2.1. Motores climáticos .....	236
IX.2.1.1. Cambio Climático (CC).....	236
IX.2.2. Motores socioeconómicos .....	239
IX.2.2.1. Política Agraria Comunitaria (PAC) .....	239
IX.2.2.2. Plan Especial del Alto Guadiana (PEAG).....	241
IX.2.2.3. Evolución socioeconómica.....	242
IX.3. ESCENARIOS DE EVOLUCIÓN HÍDRICA .....	245
IX.3.1. Diseño de los escenarios .....	245
IX.3.1.1. Escenario A1 .....	245
IX.3.1.2. Escenario A2 .....	247
IX.3.1.3. Escenario B1 .....	248
IX.3.1.4. Escenario C1 .....	248
IX.3.1.5. Escenarios C2 y C3 .....	249
IX.3.1.6. Previsión de escenarios .....	250
IX.3.2. Nivel crítico de referencia .....	250
IX.3.3. Resultados de la modelización de escenarios.....	251
IX.4. ESCENARIOS DE LA CONTAMINACIÓN POR NITRATOS .....	260
<b>X. ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN POR NITRATO Y TASAS DE DESNITRIFICACIÓN EN EL AGUA SUBTERRÁNEA.....</b>	<b>265</b>
X.1. CONTAMINACIÓN POR FERTILIZANTES AGRÍCOLAS .....	266
X.1.1. Análisis de elementos mayoritarios .....	266
X.1.2. Análisis de los isótopos estables del nitrato .....	274
X.2. ESTIMACIÓN DEL PROCESO DE DESNITRIFICACIÓN .....	278
X.2.1. Evidencia del proceso de desnitrificación a partir de los datos de isótopos estables del nitrato .....	278
X.2.2. Tasas de desnitrificación.....	282
X.2.3. Influencia de la profundidad del nivel freático en el proceso de desnitrificación....	289
<b>XI. PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS DEL NITRÓGENO EN EL SISTEMA LAGUNAR CONCEJA-TOMILLA .....</b>	<b>301</b>
XI.1. INTRODUCCIÓN .....	301
XI.2. BALANCE DE MASAS DEL NITRÓGENO EN EL SISTEMA LAGUNAR CONCEJA-TOMILLA.....	302
XI.2.1. Relación del acuífero local con el sistema lagunar Conceja-Tomilla .....	302
XI.2.2. Balance hídrico del sistema lagunar Conceja-Tomilla.....	310
XI.2.3. Limnología del nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla .....	316



XI.2.4. Retención del nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla.....	318
XI.2.5. Procesos involucrados en la retención del nitrógeno y sus factores de control .....	323
XI.3. CICLO DEL NITRÓGENO EN LA INTERFASE AGUA-SEDIMENTO.....	329
XI.3.1. Desnitrificación, amonificación y nitrificación.....	335
XI.3.2. Importancia de los procesos biogeoquímicos del N en el ciclo anual y factores de control .....	342
XI.3.3. Comparación de los resultados de desnitrificación, amonificación, nitrificación y sedimentación.....	347
<b>XII. DISCUSIÓN GENERAL .....</b>	<b>357</b>
XII.1. RECURSOS HÍDRICOS .....	358
XII.2. BIOGEOQUÍMICA DEL NITRÓGENO EN UNA CUENCA COMPLEJA: SUELO-ACUÍFERO-LAGO.....	363
XII.3. RECOMENDACIONES DE GESTIÓN .....	369
XII.4. ESTUDIOS FUTUROS .....	373
<b>XIII. CONCLUSIONES.....</b>	<b>377</b>
<b>XIV. REFERENCIAS .....</b>	<b>385</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS INTERCALADAS EN LA MEMORIA

<i>Figura 1.1. Tasas de los principales procesos involucrados en el ciclo global del nitrógeno (<math>Tg\ N\ a^{-1}</math>). Las flechas verdes indican los flujos naturales de N, mientras que las flechas rojas indican los flujos antropogénicos.</i>	5
<i>Figura 2.1. Modelo conceptual de un acuífero kárstico como el Campo de Montiel.</i>	18
<i>Figura 2.2. Distribución de las especies carbonatadas a 25°C en función del valor del pH.</i>	20
<i>Figura 2.3. Variación de la concentración del ión <math>HCO_3^-</math> en función del pH del agua y de la presión parcial del <math>CO_2</math> en sistemas abiertos y cerrados, a 12°C de temperatura.</i>	22
<i>Figura 2.4. Variación de la concentración del ión <math>Ca^{2+}</math> y el valor del pH del agua pura en equilibrio con calcita (a 25°C) en función de la presión parcial del <math>CO_2</math>.</i>	23
<i>Figura 2.5. El ciclo del nitrógeno.</i>	26
<i>Figura 2.6. Diagrama esquemático mostrando las relaciones isotópicas de <math>\delta^{15}N</math> y <math>\delta^{18}O</math> del nitrato para diferentes fuentes.</i>	31
<i>Figura 2.7. Transformaciones isotópicas del nitrato en el suelo asociadas al ciclo agrícola.</i>	32
<i>Figura 4.1. Situación geográfica del acuífero del Campo de Montiel.</i>	61
<i>Figura 4.2. Temperatura media mensual de la estación de Ossa de Montiel. Periodo de análisis 1982-2008. Datos del Instituto Nacional de Meteorología.</i>	62
<i>Figura 4.3. Precipitación media mensual de la estación de Peñarroya (4014). Las barras verticales indican las desviaciones típicas. Periodo de análisis: 1957/58-2007/08. Datos del Instituto Nacional de Meteorología.</i>	63
<i>Figura 4.4. Yetograma de la estación de Peñarroya (4014) donde se muestra la precipitación anual, los años hidrológicos designados como años secos y húmedos y la curva de desviaciones acumuladas. Datos del Instituto Nacional de Meteorología.</i>	64
<i>Figura 4.5. Precipitación mensual de la estación de Era Vieja para el periodo de estudio, años hidrológicos 2006/07 y 2007/08. Datos cedidos por la guardería del Parque Natural de las lagunas de Ruidera.</i>	65
<i>Figura 4.6. Temperatura media mensual de la estación de Era Vieja para el periodo de estudio. Datos cedidos por la guardería del Parque Natural de las lagunas de Ruidera.</i>	66
<i>Figura 4.7. Mapa hidrológico del área de estudio, en el que se representan las tres cuencas hidrográficas del Campo de Montiel.</i>	67
<i>Figura 4.8. Mapa de situación del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera.</i>	68
<i>Figura 4.9. Fotografías de las lagunas a) Conceja y b) Tomilla.</i>	71
<i>Figura 4.10. Cultivos típicos de regadío en el Campo de Montiel. a) cebada regada con pivots; b) maíz con pivots como sistema de regadío, c) viña con sistema de regadío por goteo; d) pimientos con aspersores como sistema de regadío; e) alfalfa con sistema de regadío por aspersores; y f) olivar con sistema de regadío por goteo.</i>	72
<i>Figura 4.11. Lixiviación de nitrógeno (flechas rojas) en el área agrícola del Campo de Montiel (P, precipitación; ETP, evapotranspiración potencial). El tamaño de las flechas indica la cantidad de nitrógeno lixiviado.</i>	74
<i>Figura 5.1. Mapa geológico del Campo de Montiel.</i>	79
<i>Figura 5.2. Marco tectónico y red de fracturación del Campo de Montiel.</i>	84
<i>Figura 5.3. Mapa de profundidades del techo del triásico.</i>	86

<i>Figura 5.4. Mapa de isopiezas para marzo de 2008, realizado a partir de los puntos de control piezométrico de las bases de datos del IGME y CHG.</i>	89
<i>Figura 6.1. Esquema de la metodología de trabajo realizada.</i>	93
<i>Figura 6.2. Ubicación de las estaciones termopluviométricas analizadas.</i>	96
<i>Figura 6.3. Instrumentación de campo para aguas superficiales: a) sonda multiparamétrica CTD SBE19plus; b) molinete digital marca GLOBAL WATER.</i>	100
<i>Figura 6.4. Instrumentación utilizada en la laguna: a) lancha Zodiac; b) botella oceanográfica tipo Niskin.</i>	101
<i>Figura 6.5. Instrumentación a) aparato de toma de muestras de sedimento; b) detalle de un “core” recogido en la interfase agua-sedimento.</i>	103
<i>Figura 6.6. Instrumentación de campo para aguas subterráneas: a) oxímetro YSI 58; b) oxímetro YSI 550A; c) sonda piezométrica NORDMEYER; d) altímetro GPS Serie Garmin a la derecha de la foto.</i>	104
<i>Figura 6.7. Procedimiento de recogida de muestras de agua subterránea: a) y b) recogida de muestras con botella tomamuestras de tipo “bailer”; c) medida de la concentración de oxígeno disuelto; d), e) y f) recogida de muestras con una bomba sumergible GRUNDFOS MPI; g) botellas para la recogida de muestras para análisis de elementos mayoritarios y nutrientes; h) botellas para la recogida de muestras para análisis de los isótopos estables del nitrato; i) botellas para la recogida de muestras para la realización del experimento de desnitrificación en el laboratorio.</i>	105
<i>Figura 6.8. Determinación de a) calcio y b) magnesio por titulación, apreciándose en ambos los virajes de color.</i>	107
<i>Figura 6.9. Proceso de análisis de: a) nitratos, en el que se observa la reacción de los nitratos presentes en la muestra de agua al añadir salicilato de sodio, cambiando la tonalidad a amarillo, más intenso cuanto mayor es el contenido de nitratos, determinados posteriormente por espectrofotometría; b) amonio, en el que las muestras se dejan reposar para que el reactivo “Nessler” reaccione con el amonio presente en la muestra de agua, formando un complejo cuyo color se mide por espectrofotometría.</i>	108
<i>Figura 6.10. Experimentos de incubación: a) toma de muestras de agua después del enriquecimiento; b) toma de muestras de “exetainers” para analizar la composición isotópica del N<sub>2</sub>.</i>	110
<i>Figura 6.11. Muestras recogidas en: a) botellas de polietileno para analizar nutrientes antes y después del enriquecimiento y al final de la incubación; b) en “exetainers” para analizar la composición isotópica de N<sub>2</sub> al principio y al final de la incubación.</i>	112
<i>Figura 6.12. Fases del experimento de incubación de amonificación-nitrificación: a) tanques de incubación y adición del reactivo “N-Serve” inhibidor del proceso de nitrificación; b) muestras recogidas en botellas de polietileno para analizar nutrientes al inicio y al final del experimento.</i>	113
<i>Figura 6.13. Zona de estudio que comprende la malla del modelo, formada por 109 columnas y 83 filas.</i>	120
<i>Figura 6.14. Superficies (m) de: a) topográfica de la zona de estudio; y b) del techo del Triásico.</i>	121
<i>Figura 6.15. Superficie de los potenciales hidráulicos iniciales (m).</i>	125
<i>Figura 6.16. Áreas de precipitación en el Campo de Montiel estimadas a partir del método de las isoyetas. Significado de los colores: rosa, precipitación igual a la estación de Ossa de Montiel; fucsia, precipitación superior en un 5,2% a la de la estación de Ossa de Montiel; rojo, precipitación superior en un 10% a la de la estación de Ossa de Montiel.</i>	126

Figura 6.17. Diagrama esquemático mostrando las relaciones isotópicas del nitrato para diferentes fuentes.	135
Figura 6.18. Esquema que muestra la localización de los puntos muestreados en el entorno del sistema lagunar Conceja-Tomilla y la situación de la estación meteorológica de la Era Vieja.	140
Figura 6.19. Diagrama esquemático de las tasas de desnitrificación obtenidas con la técnica IPT. Las siglas significan: $D_w^{tot}$ es la tasa de desnitrificación total del nitrato procedente de la columna de agua; $D_w$ es la tasa de desnitrificación del nitrato procedente de la columna de agua sin la adición del trazador; $D_n$ simboliza la tasa acoplada de nitrificación-desnitrificación; $D^{tot}$ es la tasa total de desnitrificación en el sedimento, tanto a partir del nitrato de la columna de agua como del procedente de nitrificación en el sedimento; $D^{14}$ y $D^{15}$ representan las tasas de desnitrificación específicas del nitrato con $^{14}N$ y $^{15}N$ ; las emisiones de $N_2$ con masas 28, 29 y 30 se representan como r28, r29 y r30 respectivamente.	145
Figura 7.1. Puntos de muestreo y líneas de flujo principales comprendidas en la subcuenca hidrogeológica que drena hacia las lagunas de Ruidera. Se muestran los niveles piezométricos del acuífero del Campo de Montiel para mayo de 2002, realizados a partir de 74 puntos de control piezométrico distribuidos por todo el acuífero.	152
Figura 7.2. Diagramas de Piper mostrando los grupos hidroquímicos principales del acuífero del Campo de Montiel para: a) junio de 2001; b) mayo de 2002; c) octubre de 2002. Círculos rosas: pozos y piezómetros; cuadrados azules: manantiales.	153
Figura 7.3. Distribución espacial de los grupos hidroquímicos identificados en el acuífero del Campo de Montiel.	155
Figura 7.4. Relación entre los cationes mayoritarios ( $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ ) y aniones mayoritarios ( $HCO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ ) para las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel. Datos pertenecientes a mayo de 2002. Círculos rosas, pozos y piezómetros; cuadrados azules, manantiales.	160
Figura 7.5. Comparación de los índices de saturación de la a) calcita, b) dolomita y c) yeso en función de la concentración del sulfato disuelto de las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel pertenecientes a mayo de 2002. Círculos rosas, pozos y piezómetros; cuadrados azules, manantiales.	161
Figura 7.6. Relación entre la concentración de $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $HCO_3^-$ disuelto y pH, versus $SO_4^{2-}$ , mostrando un incremento en la concentración de calcio y magnesio y una disminución de bicarbonato y pH como resultado del proceso de dedolomitización en el acuífero del Campo de Montiel. Datos de mayo de 2002. Círculos rosas, pozos y piezómetros; cuadrados azules, manantiales.	162
Figura 7.7. Gráficos de: a) relación equivalente del $Na^+$ con respecto al $Cl^-$ , mostrando que la disolución de halita es la única fuente de $Na^+$ y $Cl^-$ ; y b) relación molar del $Na^+/Cl^-$ frente al $Cl^-$ , mostrando que el intercambio iónico revertido es un proceso activo en el acuífero del Campo de Montiel. Datos de mayo de 2002. Círculos rosas, pozos y piezómetros; cuadrados azules, manantiales.	163
Figura 7.8. Relación molar del $Na:Ca+Mg$ con respecto a la distancia desde el manantial del Pinilla (M1), considerado como punto de origen, mostrando la prevalencia de los iones $Na^+$ con respecto al $Ca^{2+}-Mg^{2+}$ a lo largo de las líneas de flujo principales. Círculos rosas, pozos y piezómetros; cuadrados azules, manantiales.	164
Figura 7.9. Concentración de sulfato con respecto a la distancia desde el manantial del Pinilla (M1), considerado como punto de origen, mostrando que la disolución de yeso constituye un proceso importante a lo largo de las líneas de flujo preferenciales. Además, se observa una zona de mezcla entre los grupos hidroquímicos I y II en la zona central del acuífero. Círculos rosas, pozos y piezómetros; cuadrados azules, manantiales.	164

<i>Figura 7.10. Representación espacial de los dos primeros factores de las variables hidroquímicas analizadas mediante el análisis de componentes principales (PCA).</i>	166
<i>Figura 7.11. Dendograma de las variables hidroquímicas analizadas utilizando el procedimiento del análisis de conglomerados jerárquico mediante el método de aglomeración simple y la medida euclídea de la distancia.</i>	167
<i>Figura 7.12. Relación entre las concentraciones de <math>\text{NO}_3^-</math> y <math>\text{Ca}^{2+}</math> de las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel para: a) mayo 2002; y b) octubre 2002. Círculos rosas, pozos y piezómetros; cuadrados azules, manantiales.</i>	169
<i>Figura 7.13. Relación entre la presión parcial del <math>\text{CO}_2</math>, el valor del pH y las concentraciones de <math>\text{Ca}^{2+}</math>, <math>\text{Mg}^{2+}</math>, la relación <math>\text{Ca:Mg}</math> y <math>\text{HCO}_3^-</math> versus <math>\text{SO}_4^{2-}</math>, de las muestras de agua subterránea recogidas en los puntos P17 (representados por cuadrados) y P27 (representados por círculos) desde octubre de 2001 a mayo de 2008. Los símbolos naranjas representan momentos de flujo lento en épocas secas en las que predominan los procesos de desgasificación y disolución incongruente de dolomita, mientras que los símbolos azules representan estados de flujo alto con niveles piezométricos elevados, que favorecen el proceso de dedolomitización.</i>	181
<i>Figura 7.14. Evolución temporal de los valores de transferencia de masas de los procesos de precipitación de calcita (cuadrados) y disolución de dolomita (rombos) y yesos (círculos) entre los puntos P17 y P24, diferenciando entre épocas secas (símbolos naranjas) y épocas húmedas (símbolos azules).</i>	183
<i>Figura 7.15. Modelo conceptual mostrando los procesos hidrogeoquímicos identificados en el acuífero del Campo de Montiel (ver Figura 7.1 para la localización de las áreas y de los pozos. Las fracturas están representadas con líneas negras sólidas. Las flechas rojas representan las líneas de flujo.</i>	187
<i>Figura 8.1. Situación de los límites hidrográficos e hidrogeológicos de la zona de cabecera del sistema lagunar y ubicación de las áreas agrícolas de regadío.</i>	194
<i>Figura 8.2. Puntos de observación sobre fotografía aérea utilizados para la calibración del modelo y coordenadas del mismo. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.</i>	196
<i>La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.</i>	
<i>Figura 8.3. Variación de la recarga en función de la precipitación para el periodo modelizado.</i>	199
<i>Figura 8.4. Balance mensual promedio de agua en el suelo en la cuenca modelizada para el periodo 1997-2008.</i>	199
<i>Figura 8.5. Situación de las zonas de drenaje o drenes (azul) y pozos de extracción (rojo) introducidos en el modelo. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.</i>	200
<i>Figura 8.6. Variación de la recarga y de las extracciones de agua anuales en el periodo modelizado.</i>	201
<i>Figura 8.7. Distribución de valores de a) conductividad hidráulica (<math>\text{m d}^{-1}</math>); y b) porosidad, asignados a cada zona en función de un modelo de doble medio poroso continuo equivalente. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.</i>	202
<i>Figura 8.8. Diagrama de dispersión entre los niveles observados y los calculados por el modelo como resultado de la calibración en régimen transitorio para el periodo 1998-2008. La línea representa la línea de equivalencia 1:1.</i>	203
<i>Figura 8.9. Capacidad del modelo para reproducir los niveles piezométricos del agua subterránea en los puntos de observación para el periodo 1998-2008. La línea discontinua azul representa los niveles observados (m), mientras que la línea continua amarilla (m) los niveles calculados por el modelo.</i>	205
<i>Figura 8.10. Estado piezométrico del acuífero del Campo de Montiel para febrero de 1975, realizado con 23 puntos de observación.</i>	206

Figura 8.11. Diagrama de dispersión entre los niveles observados y los calculados por el modelo como resultado de la calibración en régimen permanente para febrero de 1975. La línea representa la línea de equivalencia 1:1.	206
Figura 8.12. Análisis de sensibilidad mostrando el nivel piezométrico (NP) en dos pozos seleccionados en función de distintos valores de a) conductividad hidráulica en la red de fracturación ( $m d^{-1}$ ); b) conductividad hidráulica en la roca matriz ( $m d^{-1}$ ); c) porosidad en la red de fracturación; y d) porosidad en la roca matriz.	207
Figura 8.13. Potenciales hidráulicos para un estado medio de equilibrio del acuífero, calculados por el modelo en régimen permanente. Las celdas amarillas representan los puntos o zonas de drenaje de las lagunas Blanca y Conceja y del manantial del Ossero. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.	209
Figura 8.14. Vectores de desplazamiento de partículas hipotéticas de agua procedentes de a) las zonas más próximas a la laguna Conceja; b) la zona central del acuífero. Cada vector de desplazamiento equivale a un año de tránsito. Los cuadrados rojos representan los pozos de extracción de agua y los azules las celdas de drenaje. Niveles piezométricos pertenecientes a mayo de 2004.	213
Figura 8.15. Vectores de desplazamiento de partículas de agua procedentes de las zonas más alejadas de la laguna Conceja. Cada vector de desplazamiento equivale a un año de tránsito. Los cuadrados rojos representan los pozos de extracción de agua y los azules las celdas de drenaje. Niveles piezométricos pertenecientes a a) mayo de 2004; b) abril de 2006.	214
Figura 8.16. Puntos de observación sobre fotografía aérea utilizados para la calibración del modelo de transporte de nitrato y coordenadas del mismo. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.	219
Figura 8.17. Capacidad del modelo para reproducir la concentración de nitrato en el agua subterránea en los puntos de observación para el periodo 1998-2008. La línea roja discontinua representa los niveles observados y la línea azul continua los niveles calculados por el modelo.	220
Figura 8.18. Diagrama de dispersión mostrando la relación entre los valores de concentración de nitrato observados y los calculados como resultado de la calibración del modelo de transporte de nitrato en régimen transitorio para el periodo 1998-2008. La línea representa la línea de equivalencia 1:1.	221
Figura 8.19. Niveles piezométricos observados y calculados por el modelo para el pozo Ossero (PO17) bajo diferentes tiempos de vida media del nitrato usados para modelizar el proceso de desnitrificación.	221
Figura 8.20. Mapa de isoconcentraciones de nitrato en el agua subterránea en a) diciembre de 2001 y b) septiembre de 2006. Los cuadrados azules indican zonas o celdas de drenaje.	223
Figura 8.21. Test de Kruskal-Wallis mostrando la comparación de a) la tasa media de fertilización nitrogenada; b) la concentración potencial de nitrógeno en el agua de recarga, ambas calculadas para diferentes estaciones en el periodo modelizado (1997-2008) en el Campo de Montiel.	225
Figura 8.22. Test de Kruskal-Wallis comparando la concentración de nitrógeno en el agua subterránea para diferentes estaciones en el Campo de Montiel, con datos calibrados en los puntos de observación para el periodo 1997-2008.	226
Figura 8.23. Test de Kruskal-Wallis comparando a) las tasas de lixiviación de nitrógeno; y b) los coeficientes de lixiviación de nitrógeno con respecto al total de fertilizante aplicado de forma anual, en el Campo de Montiel para el periodo 1997-2008.	227
Figura 8.24. Relación entre la recarga y los coeficientes de lixiviación calculados en la zona de estudio durante el periodo 1997-2008.	229

Figura 9.1. Variación de a) la temperatura y b) la precipitación en España para el periodo 2011-2040 utilizando los escenarios climáticos ECHAM4, CGCM2 y HadCM3, bajo un escenario de emisiones SRES tipo A2 (IPCC).	238
Figura 9.2. Relación de las ayudas de la Política Agraria Comunitaria (PAC) otorgadas en la zona de estudio para el año 2009.	243
Figura 9.3. Variaciones en los niveles piezométricos ante diferentes escenarios. Ver Figura 8.2 para la localización de los puntos.	252
Figura 9.4. Variaciones en los niveles piezométricos ante diferentes escenarios. Ver Figura 8.2 para la localización de los puntos.	253
Figura 9.5. Variaciones en los niveles piezométricos ante diferentes escenarios. Ver Figura 8.2 para la localización de los puntos.	254
Figura 10.1. Zona de estudio, ubicación de los puntos de muestreo y áreas de regadío en la subcuenca.	265
Figura 10.2. Diagrama de Piper mostrando la composición química de las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel recogidas en las tres campañas de muestreo (■ presiembra; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).	266
Figura 10.3. Mapas de isovariaciones de las concentraciones de a) $\text{NO}_3^-$ y b) $\text{K}^+$ entre las campañas de siembra (abril de 2008) y presiembra (noviembre de 2007) en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel. Valores en $\text{mg l}^{-1}$ . Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el número de la muestra.	271
Figura 10.4. Relación molar entre: a) $\text{K}^+$ disuelto versus $\text{NO}_3^-$ , b) $\text{Ca}^{2+}$ disuelto versus $\text{NO}_3^-$ , en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel para las tres campañas de muestreo (■ presiembra; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).	273
Figura 10.5. Relación molar entre: a) $\text{K}^+$ versus $\text{Cl}^-$ ; b) $\text{Na}^+$ versus $\text{Cl}^-$ ( $R^2=0,97$ ); y c) $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ versus $\text{Cl}^-$ , en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel para las tres campañas de muestreo (■ presiembra; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).	274
Figura 10.6. $\delta^{15}\text{N}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato para las muestras de agua subterránea de las tres campañas de muestreo, indicando las características isotópicas esperadas de las fuentes más relevantes de nitrato. Las líneas indican el fraccionamiento isotópico debido al proceso de desnitrificación con los valores extremos de pendiente de $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$ identificadas en la literatura: valor 2,1 obtenido por Böttcher et al. (1990); valor 1,3 obtenido por Fukada et al. (2003). (■ presiembra; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).	276
Figura 10.7 Relación entre el $\text{Ln}(\text{N}-\text{NO}_3^-)$ y la composición isotópica de a) $\delta^{15}\text{N}$ y b) $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato para las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel en las tres campañas de muestreo (■ presiembra; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).	280
Figura 10.8. Relación entre el $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ (molar) y el $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel en las tres campañas. Los datos pertenecientes a la campaña de recogida de la cosecha (julio 2009) se resaltan en la esquina superior derecha, indicando que la disminución en la concentración de nitrato está relacionada con un aumento en la composición isotópica del $\delta^{18}\text{O}$ , relacionada con el proceso de desnitrificación (■ presiembra; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).	281
Figura 10.9. Tasas de desnitrificación obtenidas mediante la técnica de gradientes de nitratos entre: a) líneas de flujo que exhiben posibles entradas de nitrato y líneas que no presentan aportes externos de nitrato; b) muestras de agua subterránea obtenidas en diferentes fases del ciclo agrícola.	283

Figura 10.10. Tasas de desnitrificación obtenidas mediante la incubación en laboratorio de muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel. Ver Figura 10.1 para la localización de las muestras.

286

Figura 10.11. Tasas de desnitrificación obtenidas utilizando métodos de gradientes de nitrato e incubaciones en laboratorio (I) en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel recogidas durante las tres campañas: PS, presiembra; S, siembra; R, recogida de la cosecha. Las líneas discontinuas indican los campos identificados por Green et al. (2008) para cada método de análisis.

287

Figura 10.12. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo I, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ); y las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de presiembra en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.

291

Figura 10.13. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo I, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ); y las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de siembra en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El valor del  $\delta^{18}\text{O}$  de la muestra 16 no se ha tenido en cuenta para la realización de las isolíneas de distribución. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.

292

Figura 10.14. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo II, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ); y las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de presiembra en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.

293

Figura 10.15. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo II, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ); y de las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de siembra en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El valor de  $\delta^{18}\text{O}$  de la muestra 21 no se ha tenido en cuenta para realizar la isolínea de distribución. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.

294

Figura 10.16. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo II, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ), en la que se detalla debajo de cada muestra la tasa de desnitrificación calculada mediante gradientes de nitrato en las muestras incubadas en el laboratorio; y las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de recogida de la cosecha en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.

295

Figura 10.17. Zonas de descarga en los alrededores de: a) laguna Conceja; b) laguna Blanca; c) laguna de Navalcaballo.

296

Figura 11.1. Localización del área de estudio en el entorno del sistema lagunar Conceja-Tomilla donde se muestran la ubicación de los manantiales, pozos y corrientes superficiales muestreados y la situación de la estación meteorológica de la Era Vieja. La fotografía muestra la laguna Conceja.

301



<i>Figura 11.2. Fotografías del área de estudio: a) arroyo del Ossero; b) manantial del Ossero; c) canal de conexión entre las lagunas Conceja y Tomilla; d) canal de salida denominado Baño de las Mulas; e) pozo Ossero; f) pozo La Serna.</i>	303
<i>Figura 11.3. Relación entre la precipitación de la estación termopluviométrica de la Era Vieja (columnas) y el nivel piezométrico (líneas) en los pozos: a) Ossero; b) Besana; c) Chalet de madera; d) La Serna; e) Peñarrubia; f) Sabinar-Navarros, todos ellos aledaños al sistema lagunar Conceja-Tomilla y medidos en los muestreos mensuales realizados durante los años 2007-2008.</i>	305
<i>Figura 11.4. Valor de la recarga con respecto a los caudales de a) manantial del Ossero; y b) arroyo del Ossero. La recarga se ha representado con un tiempo de respuesta de dos meses en a) y de seis meses en b).</i>	306
<i>Figura 11.5. Relación entre el nivel piezométrico y el caudal del manantial del Ossero, desde marzo a julio de 2007 en los pozos a) La Serna (sin retardo); b) PO-4 (sin retardo); c) PO-8 (dos meses de retardo); y d) PO-9 (un mes de retardo).</i>	308
<i>Figura 11.6. Caudales de agua del manantial del Ossero y el arroyo del Ossero en relación al nivel de la laguna Conceja.</i>	309
<i>Figura 11.7. Relación entre el caudal del manantial del Ossero y el nivel de la laguna Conceja, con un retardo de seis meses..</i>	310
<i>Figura 11.8. Esquema de los términos utilizados en el balance hídrico realizado en el sistema lagunar Conceja-Tomilla. E, entradas, representadas con flechas azules; S, salidas, representadas con flechas rojas.</i>	311
<i>Figura 11.9. Representación gráfica de: a) caudales mensuales de entrada; b) caudales mensuales de salida; c) almacenamiento; y d) balance hídrico del conjunto lagunar Conceja-Tomilla para los años 2007 y 2008.</i>	316
<i>Figura 11.10. Evolución de la concentración de nitratos en la laguna Conceja y en los pozos y corrientes superficiales aledañas al conjunto lagunar Conceja-Tomilla.</i>	317
<i>Figura 11.11. Esquema de los términos utilizados en el balance de masas de nitrógeno realizado para calcular la retención de nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla. E, entradas, representadas con flechas azules; S, salidas, representadas con flechas rojas. Las plantas presentes en el vaso de ambas lagunas son carófitos.</i>	319
<i>Figura 11.12. Entradas y salidas de nitrógeno teniendo en cuenta el almacenamiento de nitrógeno en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla.</i>	322
<i>Figura 11.13. Variación estacional en los valores de retención de nitrógeno en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla.</i>	323
<i>Figura 11.14. Gráficos mostrando: a) relación entre las entradas de nitrógeno y el nitrógeno retenido en la laguna; b) relación entre las entradas de nitrógeno y la retención de nitrógeno tamponadas por el valor de la descarga mensual en el complejo lagunar Conceja-Tomilla.</i>	325
<i>Figura 11.15. Gráficos mostrando: a) valores mensuales de los procesos de desnitrificación y sedimentación en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla; b) porcentaje de eliminación de nitrógeno por desnitrificación y sedimentación en relación a las entradas totales de nitrógeno.</i>	326
<i>Figura 11.16. Valores de: a) concentración de oxígeno disuelto (<math>\text{mg l}^{-1}</math>); y b) temperatura (<math>^{\circ}\text{C}</math>) en la columna de agua de la laguna Conceja durante el periodo de estudio.</i>	331
<i>Figura 11.17. Concentración de: a) nitrógeno total; b) nitrato; y c) amonio en la columna de agua de la laguna Conceja durante el periodo de estudio. Las unidades están en <math>\text{mg l}^{-1}</math>.</i>	332
<i>Figura 11.18. Concentración de nitrito (<math>\text{mg l}^{-1}</math>) en la columna de agua de la laguna Conceja durante el periodo de estudio.</i>	333

<i>Figura 11.19. Concentración de nitrato (círculos) y amonio (cuadrados) en la columna de agua de la laguna Conceja en: a) septiembre de 2007; y b) noviembre de 2008.</i>	334
<i>Figura 11.20. Concentraciones de nitrato, nitrito y amonio en el fondo lagunar de la laguna Conceja durante el periodo de estudio, a una profundidad comprendida entre 12-14 m.</i>	334
<i>Figura 11.21. Tasas de amonificación, nitrificación y desnitrificación obtenidas en las capas profundas de la laguna Conceja.</i>	342
<i>Figura 11.22. Correlaciones entre la tasa de desnitrificación obtenida mediante la técnica de pares isotópicos (IPT) y: a) la concentración de oxígeno disuelto; b) la concentración de nitrógeno total en el fondo de la laguna Conceja; y c) el flujo de entrada de nitrógeno a la laguna. En el gráfico c) los círculos vacíos indican flujos de entrada de N superiores a 7 Tm de N mes<sup>-1</sup>, mientras que los círculos sólidos indican flujos de entrada inferiores, para los cuales se ha calculado un coeficiente de correlación de <math>r = 0,76</math>.</i>	345
<i>Figura 11.23. Correlaciones entre: a) la tasa de amonificación y la concentración de amonio en la laguna Conceja y b) las tasas de nitrificación y amonificación en la laguna Conceja.</i>	346
<i>Figura 11.24. Tasas de sedimentación calculadas para la laguna Conceja a partir de la recta de regresión obtenida del trabajo de Piña-Ochoa et al. (2006b).</i>	349
<i>Figura 11.25. Tasas mínimas y máximas de las entradas y salidas del sistema lagunar Conceja-Tomilla y de los diferentes procesos relacionados con el nitrógeno en la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja. Las unidades son mmol N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. PON significa nitrógeno orgánico particulado.</i>	351
<i>Figura 11.26. Tasas mensuales de desnitrificación a partir del <sup>14</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presente en la laguna (D14), como resultado de la suma de la tasa promedio de desnitrificación del <sup>14</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presente en la columna de agua (Dw) y la tasa promedio de desnitrificación del <sup>14</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> producida en el sedimento a partir del proceso de nitrificación (Dn), calculadas ambas para la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja. Valores, en mmol N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.</i>	352
<i>Figura 12.1. Modelo conceptual de las transformaciones biogeoquímicas del nitrógeno en la cuenca agrícola de estudio, incluyendo el suelo, el acuífero y las lagunas. Los procesos vienen indicados por: F, fertilización nitrogenada; Ab, absorción de N por los cultivos; Al, almacenamiento de N en el suelo; L, lixiviación de N hacia el agua subterránea; D, desnitrificación en forma de N<sub>2</sub>; E y S, entradas y salidas de N en el sistema lagunar Conceja-Tomilla. Los valores están dados en Tm N a<sup>-1</sup>. El tiempo que tardaría una molécula de agua en alcanzar el sistema lagunar desde las zonas agrícolas se ha calculado en 6-24 meses desde las áreas más próximas y hasta 10 años desde las más alejadas.</i>	364



## ÍNDICE DE TABLAS INTERCALADAS EN LA MEMORIA

<i>Tabla 4.1. Análisis del número de años secos, medios y húmedos distribuidos por décadas para el Campo de Montiel, según se puede deducir del yetograma realizado para la estación de Peñarroya.</i>	64
<i>Tabla 4.2. Características morfométricas principales de las lagunas Conceja y Tomilla.</i>	71
<i>Tabla 6.1. Series históricas recopiladas para cada estación.</i>	97
<i>Tabla 6.2. Coordenadas de los límites del modelo.</i>	120
<i>Tabla 6.3. Consecuencias en el balance ante distintas condiciones de precipitación y evapotranspiración potencial (ETP).</i>	129
<i>Tabla 7.1. Principales variables estadísticas de los tres grupos hidroquímicos del acuífero del Campo de Montiel. Las concentraciones se dan en mg l<sup>-1</sup>. Las siglas indican: IS, índice de saturación mineral; TDS, sólidos totales disueltos.</i>	154
<i>Tabla 7.2. Características físico-químicas de las muestras de agua subterránea recopiladas en mayo de 2002 del acuífero del Campo de Montiel. Código de las muestras: P, pozo o piezómetro; M, manantial. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos. Fuente: CHG e IGME, excepto los índices de saturación de la calcita (IScc), la dolomita (ISd) y el yeso (ISy) y TDS, sólidos totales disueltos y la presión parcial del CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>), calculados con pHREEQC.</i>	159
<i>Tabla 7.3. Resultados del análisis factorial de componentes principales con rotación Varimax aplicado a las variables hidroquímicas analizadas. Las siglas significan: CE, conductividad eléctrica; IS, índice de saturación; y TDS, sólidos disueltos totales.</i>	165
<i>Tabla 7.4. Resultados de la modelización mediante el método del balance de masas inverso, usando el programa NETPATH para diferentes líneas de flujo del acuífero del Campo de Montiel. Datos pertenecientes a mayo de 2002. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos.</i>	171
<i>Tabla 7.5. Resultados del balance de masas inverso utilizando el programa NETPATH, para el periodo 1996-2000 a lo largo de la línea de flujo situada entre los puntos P12-M2. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos.</i>	174
<i>Tabla 7.6. Resultados del balance de masas inverso utilizando el programa NETPATH para el periodo 2001-2008 a lo largo de la línea de flujo situada entre los puntos P3-P10. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos.</i>	175
<i>Tabla 7.7. Resultados del balance de masas inverso utilizando el programa NETPATH para el periodo 2001-2008 a lo largo de las líneas de flujo situadas entre los puntos P9-P14→P15 y P11-P15→P17. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos.</i>	178
<i>Tabla 7.8. Resultados del balance de masas inverso utilizando el programa NETPATH para el periodo 2001-2008 a lo largo de la línea de flujo situada entre los puntos P17 y P24. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos.</i>	180
<i>Tabla 7.9. Valores mínimos y máximos del proceso de dedolomitización obtenidos mediante modelización por transferencia de masas en diferentes acuíferos del mundo. Datos bibliográficos y de este estudio. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua.</i>	184
<i>Tabla 8.1. Valores de conductancia hidráulica, cota y número de celdas asignadas a los drenes ubicados en el área modelizada.</i>	198
<i>Tabla 9.1. Definición de los escenarios simulados.</i>	246
<i>Tabla 9.2. Datos referentes a los términos relativos del balance hídrico para la serie calibrada y bajo los diferentes escenarios de simulación, calculados con el programa BalanceReader (Martínez-Santos, 2012). Las siglas Rn indican régimen natural.</i>	255

<i>Tabla 10.1. Concentraciones de los constituyentes químicos analizados en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel.</i>	268
<i>Tabla 10.1 (continuación). Concentraciones de los constituyentes químicos analizados en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel.</i>	269
<i>Tabla 10.2. Características estadísticas principales de las muestras de agua subterránea de las tres campañas de muestreo en el acuífero del Campo de Montiel. Valores en mg l<sup>-1</sup>, excepto el pH (sin unidades), temperatura (°C) y conductividad eléctrica (μS cm<sup>-1</sup>).</i>	270
<i>Tabla 10.3. Valores isotópicos medios y desviación estándar del δ<sup>15</sup>N y el δ<sup>18</sup>O del nitrato de las muestras de agua subterránea de las tres campañas en el acuífero del Campo de Montiel (N indica el número de muestras).</i>	275
<i>Tabla 11.1. Datos de los caudales de entrada, salida, almacenamiento y balance hídrico final para el conjunto lagunar Conceja-Tomilla. Los valores se dan en hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>. Los valores negativos del balance indican salidas de agua no identificadas; los valores positivos indican entradas de agua no identificadas.</i>	312
<i>Tabla 11.2. Balance de masas de nitrógeno para el conjunto lagunar Conceja-Tomilla. Los valores están en Tm N mes<sup>-1</sup>. Las entradas se dan a través del arroyo del Ossero, caudal de tipo concentrado (concent.), deposición atmosférica (Dep. atm.) y entradas difusas por la cubeta. Las salidas se producen a través del canal del Baño de las Mulas y caudal de tipo concentrado (concent.), permaneciendo el nitrógeno almacenado en la laguna (Almacen.) o retenido por sedimentación del nitrógeno orgánico particulado (Sed. PON) y desnitrificación (Des.).</i>	320
<i>Tabla 11.3. Coeficientes de correlación entre la retención de nitrógeno, la desnitrificación y la sedimentación y diferentes variables limnológicas para el conjunto lagunar Conceja-Tomilla. El * representa las diferencias estadísticamente significativas al nivel p&lt;0,05. Las siglas indican: OD, oxígeno disuelto; COD, carbono orgánico disuelto.</i>	324
<i>Tabla 11.4. Coeficientes de correlación entre la retención de nitrógeno, la desnitrificación y la sedimentación divididas entre el valor de la descarga (D), en relación a diferentes variables en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla. El * representa las diferencias estadísticamente significativas al nivel p&lt;0,05.</i>	328
<i>Tabla 11.5. Variación mensual de las tasas promedio de desnitrificación total en el sedimento (D<sup>tot</sup>), tasas de amonificación y tasas de nitrificación y su variabilidad, calculadas para la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja. Valores en mmol N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.</i>	336
<i>Tabla 11.6. Tasas de desnitrificación medidas con la técnica del <sup>15</sup>N-IPT en otros lagos del mundo.</i>	337
<i>Tabla 11.7. Tasas de nitrificación medidas en otras zonas del mundo. Los reactivos N-Serve y Hach 2533 son inhibidores del proceso de nitrificación.</i>	341
<i>Tabla 11.8. Coeficientes de correlación entre la desnitrificación, amonificación y nitrificación y diferentes variables químicas medidas y/o calculadas a partir de una muestra representativa de la interfase agua-sedimento. El * indica las diferencias estadísticamente significativas al nivel p&lt;0,05.</i>	343
<i>Tabla 11.9. Comparación de las tasas de desnitrificación medidas por la técnica del IPT y del balance de masas en estudios realizados en otras zonas del mundo</i>	350

## ÍNDICE DE ANEXOS (CD-ROM)

**ANEXO I.** Datos de precipitación, temperatura y evaporación media mensual de las estaciones termopluviométricas del Campo de Montiel, obtenidos del Instituto Nacional de Meteorología, y de las estaciones meteorológicas de Ruidera y de la Era Vieja, controladas por la guardería del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera.

**ANEXO II.** Datos de niveles piezométricos de diferentes pozos, piezómetros y sondeos y datos de nivel de manantiales del acuífero del Campo de Montiel, recopilados de las redes de control del IGME y de la CHG.

**ANEXO III.** Datos de calidad de diferentes pozos, piezómetros, sondeos y manantiales del acuífero del Campo de Montiel, recopilados de las redes de control del IGME y de la CHG.

**ANEXO IV.** Distribución de las superficies de cultivo en los municipios de Ossa de Montiel, El Bonillo, Alcaraz y Villahermosa.

**ANEXO V.** Datos de las campañas de muestreo de aguas subterráneas en el acuífero del Campo de Montiel.

**ANEXO VI.** Datos de las campañas de muestreo de aguas superficiales y subterráneas realizadas en la laguna Conceja y su entorno.

**ANEXO VII.** Datos de la modelización hidrogeoquímica del acuífero del Campo de Montiel

**ANEXO VIII.** Datos de recarga, ETP y ETR obtenidos a partir del método directo del balance de agua en el suelo para el Campo de Montiel.

**ANEXO IX.** Datos de dotaciones de riego y dosis de fertilizante recomendadas para diferentes tipos de cultivo del Campo de Montiel.

**ANEXO X.** Datos del balance hídrico y de la retención de nitrógeno en la laguna Conceja.

**ANEXO XI.** Datos de las incubaciones de muestras de la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja para estimar la desnitrificación, la nitrificación y la amonificación.



## ABREVIATURAS, ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS Y UNIDADES

a	año
ADN	ácido desoxirribonucleico
ADP	adenosín bifosfato
AEMET	Agencia Estatal de Meteorología
Ar	argón
ARN	ácido ribonucleico
atm	atmósfera
ATP	trifosfato de adenosina
B	boro
C	carbono
Ca <sup>2+</sup>	calcio
CaCO <sub>3</sub>	calcita
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	dolomita
CaSO <sub>4</sub>	yeso
CC	Cambio Climático
CE	conductividad eléctrica
CEDEX	Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas
CEE	Comunidad Económica Europea
CEH	Centro de Estudios Hidrográficos
CH <sub>2</sub> O	hidrato de carbono
CHG	Confederación Hidrográfica del Guadiana
CICYT	Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología
CID	carbono inorgánico disuelto
Cl <sup>-</sup>	cloro
cm	centímetro
cm <sup>2</sup>	centímetro cuadrado
cm <sup>3</sup>	centímetro cúbico
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	compuesto orgánico derivado de la urea
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	carbonato
COD	carbono orgánico disuelto
CSIC	Consejo Superior de Investigaciones Científicas
ctm	céntimo
d	día
D	deuterio
DGOH	Dirección General de Obras Hidráulicas
DMA	Directiva Marco del Agua
DOCM	Documento Oficial de Castilla-La Mancha
e <sup>-</sup>	electrón
EDES.SA	Empresa de Estudios y Proyectos Técnicos
Eq	ecuación



<i>et al.</i>	y colaboradores
ETP	evapotranspiración potencial
ETR	evapotranspiración real
FBN	fijación biológica de nitrógeno
Fe	hierro
FEGA	Fondo Español de Garantía Agraria
FeOOH	oxihidróxido de hierro
FeS <sub>2</sub>	pirita
g	gramo
GCM	Modelos Climáticos Globales
GEI	Gases de Efecto Invernadero
h	hora
H <sup>+</sup>	hidrogenión
H <sub>2</sub>	hidrógeno
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ácido carbónico
H <sub>2</sub> O	agua
ha	hectárea
hab	habitante
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	bicarbonato
He	helio
hm <sup>3</sup>	hectómetro cúbico
IGME	Instituto Geológico y Minero de España
IGN	Instituto Geográfico Nacional
INM	Instituto Nacional de Meteorología
IPT	técnica de pares isotópicos
IRYDA	Instituto Nacional de Reforma y Desarrollo Agrario
IS	índice de saturación
ITAP	Instituto Técnico Agronómico Provincial de Albacete
ITGE	Instituto Tecnológico Geominero de España
k	conductividad hidráulica
K <sup>+</sup>	potasio
kg	kilogramo
km	kilómetro
km <sup>2</sup>	kilómetro cuadrado
l	litro
Ln	logaritmo neperiano
m	metro
m.a.	millón de años
m.s.n.m.	metros sobre el nivel del mar
m <sup>2</sup>	metro cuadrado
m <sup>3</sup>	metro cúbico
MARM	Ministerio de Medio Ambiente Rural y Marino
MCGA-OA	Modelos de Circulación General Acoplados Océano Atmósfera
meq	miliequivalente

mg	miligramo
Mg <sup>2+</sup>	magnesio
min	minuto
ml	mililitro
mm	milímetro
MMA	Ministerio de Medio Ambiente
mmol	milimol
N	nitrógeno
N <sub>2</sub>	nitrógeno molecular
N <sub>2</sub> O	óxido nitroso
Na <sup>+</sup>	sodio
NaCl	Halita
Ne	neón
NH	grupo imino
NH <sub>2</sub>	grupo amino
NH <sub>3</sub>	amoníaco
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	amonio
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	nitrato amónico
NO	óxido de nitrógeno
NO <sub>2</sub>	óxido nítrico
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	nitrito
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	nitrato
NOP	nitrógeno orgánico particulado
Nr	nitrógeno reactivo
NT	nitrógeno total
NT <sub>d</sub>	nitrógeno total disuelto
O <sub>2</sub>	oxígeno
°C	grado centígrado
OCM	Organización Común de Mercado
OD	oxígeno disuelto
P	fósforo
p	porosidad
PAC	Política Agraria Comunitaria
PAI	producto de actividades iónicas
pCO <sub>2</sub>	presión parcial del dióxido de carbono
PEAG	Plan Especial del Alto Guadiana
pH	acidez
Pi	fosfato inorgánico
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	ortofosfato
PON	nitrógeno orgánico particulado
r.p.m.	revoluciones por minuto
RCM	Modelos Climáticos Regionales
s	segundo
SAF	Servicio de Asesoramiento a la Fertilización

SAR	Servicio de Asesoramiento de Riegos
SIAR	Servicio Integral de Asesoramiento al Regante
$\text{SO}_4^{2-}$	sulfato
Sr	estroncio
Tm	tonelada métrica
T	temperatura
TDS	sólidos disueltos totales
Tg	teragramo
UCM	Universidad Complutense de Madrid
USGS	Servicio Geológico de los Estados Unidos
$\text{ZnCl}_2$	cloruro de zinc
$\delta$	desviación
%	porcentaje
€	euro
$\mu\text{m}$	micra
$\mu\text{mol}$	micromol
$\mu\text{S}$	microsiemen
‰	tanto por mil

## RESUMEN/ABSTRACT

Desde que comenzó el desarrollo de la actividad agrícola intensiva de regadío en la década de los años setenta del siglo XX, las aguas superficiales y subterráneas del Campo de Montiel han estado sometidas a diversos tipos de estrés. Cuantitativamente, los periodos climáticos secos junto a las extracciones de agua para riego, que se concentran en la zona central del acuífero, provocan periódicamente el descenso de los niveles piezométricos, disminuyendo el caudal de agua de los manantiales, que constituyen la fuente principal de alimentación de las lagunas de Ruidera. Cualitativamente, la lixiviación del exceso de fertilizantes nitrogenados aplicados a los campos agrícolas es responsable de las elevadas concentraciones de nitratos medidas en el agua subterránea del acuífero, superiores al límite máximo permitido por la legislación, que a su vez contaminan los manantiales y, en último lugar, las lagunas. Para alcanzar el buen estado ecológico de las masas de agua superficiales y subterráneas, se hace necesario el estudio exhaustivo del funcionamiento hídrico del sistema y del origen, el destino y los procesos de transformación a los que es sometido el nitrato.

El área de estudio se localiza en la subcuenca hidrogeológica del acuífero kárstico del Campo de Montiel que alimenta al sistema lagunar de Ruidera, donde se sitúan la mayor parte de las parcelas agrarias. Los resultados de la presente Tesis Doctoral muestran que la recarga del acuífero en el área modelizada, máxima en otoño, es del orden de  $28 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$  y produce el ensanchamiento de fracturas y canales a través de los procesos de disolución de calcita y dolomita, contribuyendo al desarrollo kárstico del área y fomentando el carácter de triple porosidad del acuífero. A su vez, la dedolomitización contribuye al incremento de la porosidad en las zonas de descarga, pudiendo provocar efectos de subsidencia y colapsos, principalmente en el valle donde se ubican las lagunas. La modelización del acuífero con MODFLOW refleja la limitada capacidad de almacenamiento del acuífero en esta zona, en la que las extracciones de agua para regadío, debido a su localización en la cabecera del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera, ponen en peligro el funcionamiento hídrico de todo el sistema. La supresión de dichas extracciones en escenarios futuros se reflejaría en el incremento de  $1 \text{ hm}^3$  en el almacenamiento del acuífero, mientras que si éstas no cesaran provocarían un descenso drástico de caudal en los manantiales, llegando incluso a secarlos completamente

durante largos periodos de tiempo, condicionando el estado hídrico de las lagunas de Ruidera. El hecho de que la recarga del acuífero sea máxima en otoño también conlleva implicaciones en la calidad del agua. Las lluvias otoñales disuelven los excedentes de fertilizante que permanecen en el suelo tras el ciclo agrícola, por lo que la lixiviación de nitrógeno es máxima en dicha estación, lo que implica a toda la cuenca. El balance anual de nitrógeno en la subcuenca muestra que el 20% del total de fertilizante aplicado en los campos agrícolas es lixiviado hacia las aguas subterráneas, donde los elevados tiempos de tránsito hacen que el acuífero se comporte como un almacén de nitrógeno. La exportación a través de drenaje superficial constituye el 22% del total de fertilizante aplicado. El 38% es absorbido por las plantas, mientras que el resto (4-13%) se pierde por desnitrificación en los campos agrícolas. La desnitrificación en el agua subterránea únicamente es capaz de eliminar entre el 4-8% del nitrógeno lixiviado, lo que evidencia la baja capacidad del acuífero para atenuar la contaminación, siendo máxima en las proximidades de las zonas de descarga (*hotspots*). En el sistema lagunar Conceja-Tomilla, la exportación de nitrógeno es el proceso predominante cuando existe un flujo continuo de agua, mientras que la desnitrificación equivale al 28% de las entradas totales al sistema. Cuando se interrumpe la conexión hídrica, la amonificación y la nitrificación son los procesos predominantes en la interfase agua-sedimento mientras que la desnitrificación, calculada con la técnica del IPT, presenta tasas más bajas, constituyendo el 1,6 % de las entradas totales. Estos procesos biogeoquímicos muestran una gran variabilidad espacial (*hotspots*), tanto horizontal como vertical, y temporal (*hot moments*) en donde la presencia de condiciones aerobias en la laguna Conceja es el factor principal que condiciona los procesos relacionados con la química del nitrógeno.

## ABSTRACT

Since the beginning of the development of intensive irrigated agriculture in '70s of the twentieth century, surface water and groundwater of the Campo the Montiel have been subjected to different stresses. From a quantitative point of view, dry climatic periods and water withdrawals, which are concentrated in the central area of the aquifer, have periodically caused the decline of the groundwater levels, decreasing the flow rate of the springs, which constitute the main source of supply of the Ruidera lakes. Qualitatively, the leaching of the excess of N fertilizers applied to the crops have resulted to high nitrate concentrations in groundwater, above the maximum level allowed, and

triggering, in turn, the pollution of springs and lakes. To achieve good ecological status of surface water and groundwater bodies, it is necessary an exhaustive study on the hydric behavior and the origin, fate and the processes to which nitrate has been subjected.

Study area comprises the hydrogeological sub-basin of the Campo de Montiel karst aquifer that feeds the Ruidera lakes, where the majority of agricultural fields is located. Results of this PhD thesis show that aquifer recharge is about  $28 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$ , maximum in autumn, and produce the widening of fractures and channels through calcite and dolomite dissolution, contributing to the development of the karst area and promoting the triple porosity character of the karst aquifer. In turn, the dedolomitization contributes to the increasing of porosity in the discharge areas that can cause subsidence and collapse effects in the valley of the Ruidera lakes. Modeling with MODFLOW reflects the limited storage capacity of the aquifer in this area, where irrigation withdrawals threaten the hydric working of the whole system. In future scenarios, withdrawals suppression would produce the increasing of  $1 \text{ hm}^3$  stored in the aquifer, whereas if they continue could cause a drastic drop in the springs flow or even they would become dry for long periods, determining the water status of the Ruidera lakes. The fact that aquifer recharge is maximum in autumn also involves affections on the groundwater quality. Autumn rainfalls dissolve the excess of fertilizers that remain in the soil after the agricultural cycle. Nitrogen leaching is highest in autumn, which involves the entire basin. Annual nitrogen balance in the watershed shows that the 20% of the applied fertilizer in the agricultural fields is leached into groundwater, where the aquifer acts as a long-term sink for nitrogen due to the high transit times. Nitrogen exports across surface drainage constitute 22% of the total applied fertilizer. 38% is absorbed by plants, while the remaining (4-13%) is lost by denitrification in the agricultural soils. Groundwater denitrification only removes the 4-8% of the leached nitrogen, which shows the low capacity of the aquifer to mitigate nitrate pollution, being highest in the vicinity of the discharge areas (hotspots). In the Conceja-Tomilla lake system, nitrogen export is the main process when a continuous flow exists, while denitrification is equal to 28% of the total inputs of nitrogen to the system. Amonification and nitrification are the predominant processes in the sediment-water interface when the hydraulic connection is interrupted, while denitrification, calculated by the IPT technique, shows the lowest rates that constitute the 1,6% of the total inputs.

These biogeochemical processes show a great horizontal and vertical spatial (hotspots) and temporal (hot moments) variability, where the aerobic condition in the lake is the main factor that determines the processes related to the nitrogen chemistry.

---

## I. INTRODUCCIÓN

---





## I. INTRODUCCIÓN

### I.1. MARCO CIENTÍFICO

La presente Tesis Doctoral ha sido dirigida por el Dr. Miguel Álvarez Cobelas, del Departamento de Biología Ambiental, perteneciente al Museo Nacional de Ciencias Naturales del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), y la Dra. Esperanza Montero González, perteneciente al Departamento de Geodinámica de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM).

La Tesis se ha desarrollado en el marco del proyecto titulado *Contaminación de aguas dulces por nitratos: soluciones naturales y soluciones tecnológicas* (CGL2006-02346), financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) y dirigido por el Dr. Miguel Álvarez Cobelas.

### I.2. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

La contaminación difusa por nitratos procedentes de la agricultura intensiva de regadío se reconoce como un importante problema ambiental en Europa Occidental (Strebel *et al.*, 1989) y está documentado ampliamente en la literatura científica. La principal consecuencia es la afección a los recursos hídricos, aumentando la concentración de nitratos en las aguas superficiales y subterráneas y, por tanto, disminuyendo la calidad del agua. En España, la contaminación por nitratos de los ecosistemas acuáticos es un problema muy importante acrecentado en las últimas décadas, especialmente en regiones con grandes superficies agrícolas como en la costa mediterránea, las cuencas del Ebro y del Guadalquivir y las regiones interiores de Castilla-La Mancha (Varela, 1991), entre las que se encuentra el Campo de Montiel.

El Campo de Montiel es una zona dedicada principalmente al sector agrario, en la que las áreas agrícolas representan un 44-50% de su superficie total (MARM, 2009). Las aguas superficiales y subterráneas presentan elevadas concentraciones de nitrato, superiores a los 50 mg l<sup>-1</sup> permitidos por la legislación, como producto de la lixiviación del excedente de nitrógeno añadido al suelo en forma de fertilizante para los cultivos.

Esto puede generar afecciones a la salud humana, en una zona donde más del 65% del agua para consumo humano es de origen subterráneo (Gil, 2000).

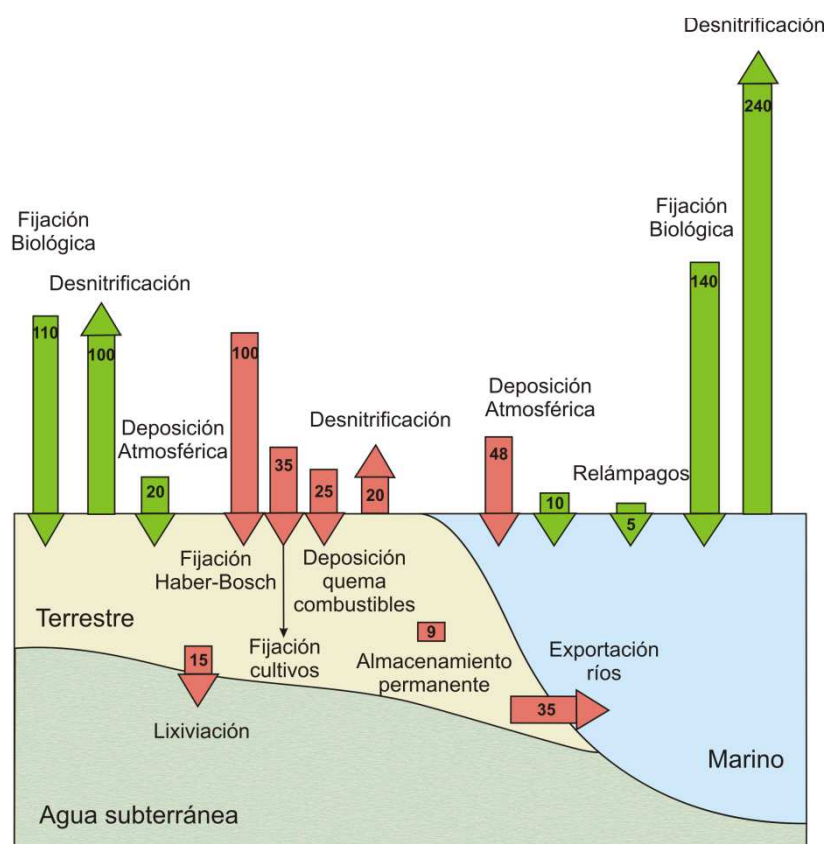
El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el análisis del ciclo del nitrógeno, los procesos biogeoquímicos en los cuales se involucra y sus factores de control en las aguas superficiales y subterráneas de una cuenca agrícola situada en la zona kárstica del Campo de Montiel. Para alcanzar este objetivo, es indispensable comprender de forma integral el funcionamiento del sistema.

El ciclo biogeoquímico del nitrógeno es uno de los más importantes de la biosfera (Galloway *et al.*, 2003). Para su estudio, es necesario tener en cuenta un vasto conjunto de procesos físicos, químicos y biológicos a los que se ve sometido en su recorrido por los diferentes sistemas terrestres.

El nitrógeno es un constituyente indispensable en la síntesis de los aminoácidos, ácidos nucleicos (ADN y ARN) y proteínas, esenciales para el metabolismo de los seres vivos. La mayor reserva de nitrógeno (99%) se encuentra en la atmósfera en forma de nitrógeno molecular no reactivo ( $N_2$ ), no asimilable por la mayor parte de los seres vivos debido al fuerte enlace triple de los átomos de N que lo hacen químicamente inerte. Únicamente, hay un grupo de organismos que pueden utilizar directamente el nitrógeno molecular; se trata de las bacterias fijadoras de este gas, las cuales poseen una enzima, denominada nitrogenasa, que les permite transformar el nitrógeno molecular gaseoso en amonio, forma del nitrógeno bioasimilable por los seres vivos. De esta manera, el N pasa a formar parte de la cadena trófica a través de las diferentes formas reactivas, orgánicas e inorgánicas, del nitrógeno (Nr). Desde un punto de vista global, la tasa de fijación biológica de nitrógeno en los sistemas continentales corresponde a unos  $110 \text{ Tg N a}^{-1}$ , mientras que alrededor de  $140 \text{ Tg N a}^{-1}$  son fijados en los océanos (Figura 1.1). Además, diversos procesos abióticos son capaces de fijar nitrógeno, como por ejemplo los relámpagos, responsables de la fijación de  $5 \text{ Tg N a}^{-1}$ . Finalmente, la deposición atmosférica contribuye a la introducción en el ciclo terrestre de unos  $20 \text{ Tg N a}^{-1}$  (Gruber & Galloway, 2008).

La acción humana ha causado un enorme impacto en el ciclo global del nitrógeno, produciendo la entrada de Nr antropogénico en el sistema terrestre. Durante la época

preindustrial, la fijación biológica de  $130 \text{ Tg N a}^{-1}$  de Nr era compensada con la producción de  $130 \text{ Tg N a}^{-1}$  de  $\text{N}_2$  a través del proceso de desnitrificación, por lo que el Nr no se acumulaba en los sistemas terrestres (Ayers *et al.*, 1994). En 1860, la generación de Nr por acción humana era de  $15 \text{ Tg N a}^{-1}$ , aumentando hasta  $105\text{-}184 \text{ Tg N a}^{-1}$  en 1970 y 2000, respectivamente, y  $270 \text{ Tg N a}^{-1}$  estimadas para el año 2050 (Galloway *et al.*, 2004; Bouwman *et al.*, 2009). Como se muestra en la Figura 1.1, en la actualidad, las entradas de Nr por acción humana (superiores a  $184 \text{ Tg N a}^{-1}$ ), casi duplican las entradas naturales de Nr ( $130 \text{ Tg N a}^{-1}$ ).



**Figura 1.1. Tasas de los principales procesos involucrados en el ciclo global del nitrógeno ( $\text{Tg N a}^{-1}$ ). Las flechas verdes indican los flujos naturales de N, mientras que las flechas rojas indican los flujos antropogénicos (modificado de Canfield *et al.*, 2010).**

Las entradas antropogénicas de nitrógeno tienen lugar a través de tres vías principales: fijación biológica de nitrógeno por el cultivo intensivo de leguminosas y arroz ( $35\text{-}45 \text{ Tg N a}^{-1}$ ); deposición atmosférica de Nr emitido previamente mediante la quema de combustibles fósiles ( $25 \text{ Tg N a}^{-1}$ ); y fijación de  $\text{N}_2$  a Nr mediante el proceso Haber-

Bosch, usado principalmente para la fabricación de fertilizantes ( $100\text{--}135 \text{ Tg N a}^{-1}$ ) (Gruber & Galloway, 2008; Canfield *et al.*, 2010).

Del total del  $\text{Nr}$  antropogénico introducido en el ciclo terrestre, aproximadamente  $50 \text{ Tg N a}^{-1}$  son incorporadas a los cultivos, cosechados posteriormente para consumo humano, mientras que  $9 \text{ Tg N a}^{-1}$  permanecen retenidas a largo plazo en los suelos agrícolas. La desnitrificación, proceso natural de transformación de nitrato en nitrógeno molecular gaseoso, es capaz de eliminar  $17\text{--}20 \text{ Tg N a}^{-1}$  de los suelos. Sin embargo, la mayor parte del  $\text{Nr}$  antropogénico ( $65 \text{ Tg N a}^{-1}$ ) es transferida hacia los ecosistemas acuáticos, especialmente mediante contaminación difusa desde los campos agrícolas;  $15 \text{ Tg N a}^{-1}$  son lixiviadas hacia el agua subterránea, permaneciendo retenidas, y  $35\text{--}50 \text{ Tg N a}^{-1}$  son exportadas a través de los ríos y juegan un papel crucial en el suministro de nutrientes a los océanos (Schlesinger, 2009). Parte de ese nitrógeno exportado a través de los ríos es retenido en los lagos, especialmente en los más pequeños ( $<50 \text{ km}^2$ ), en los que  $9,3 \text{ Tg N a}^{-1}$  son eliminadas por desnitrificación y sedimentación (Harrison *et al.*, 2008).

El hecho de que la acción humana haya doblado las entradas de  $\text{Nr}$  en el ciclo global del nitrógeno provoca su acumulación en todos los reservorios terrestres (atmósfera, suelo y agua), lo que conlleva consecuencias negativas, tanto para el medio ambiente como para la salud humana. Incluso, produce la alteración de los ciclos globales de otros elementos químicos como el fósforo, el sulfuro y el carbono (Gruber & Galloway, 2008). Estas implicaciones son lo que se conoce como “*la cascada del nitrógeno*” (Galloway *et al.*, 2003):

- i. El aumento de  $\text{Nr}$  en la troposfera produce un incremento en la concentración de ozono, disminuye la visibilidad atmosférica y provoca afecciones ambientales (lluvia ácida) y a la salud humana (alergias y enfermedades cardíacas y respiratorias, como el asma). Una vez que el  $\text{Nr}$  es devuelto a la atmósfera, su acumulación en la estratosfera produce un incremento de la concentración de gases de efecto invernadero (óxidos de nitrógeno) y favorece la destrucción del ozono estratosférico y repercute en el calentamiento global.

- ii. La deposición de Nr atmosférico genera problemas de acidificación en los suelos, eliminando nutrientes como el calcio y el potasio, lo que hace decrecer la productividad agrícola (Vitousek *et al.*, 1997; Galloway & Cowling, 2002).
- iii. La acumulación de Nr en los ecosistemas acuáticos como lagos, ríos y humedales puede generar acidificación. Además, induce afecciones a la salud humana, ya que el consumo de agua con elevadas concentraciones de nitrato provoca meta-hemoglobinemia, especialmente en niños (Townsend *et al.*, 2003). Otras enfermedades, como el cáncer o problemas digestivos y reproductivos, se han asociado al consumo de agua contaminada por nitratos, pero actualmente no existe un consenso sobre el tema, por lo que continúa siendo objeto de amplios debates en la comunidad científica.
- iv. La exportación de 35-50 Tg N a<sup>-1</sup> a los océanos, a través de los ríos y de las descargas de agua subterránea, ha provocado problemas de eutrofización, ausencia de oxígeno y degradación de hábitats (Rabalais, 2002; Díaz & Rosenberg, 2008). La mayor parte de dicho Nr se pierde por desnitrificación en las plataformas oceánicas o es atrapado y enterrado en los sedimentos costeros, por lo que no alcanza la zona central de las grandes regiones oceánicas (Seitzinger *et al.*, 2006). Sin embargo, estudios recientes han demostrado que el transporte atmosférico de Nr antropogénico hacia el interior de las regiones oceánicas ha producido un incremento de la deposición atmosférica de Nr (48 Tg N a<sup>-1</sup>), aumentando la productividad primaria (Duce *et al.*, 2008).

La desnitrificación es el proceso principal que regula la eliminación de Nr fijado de los sistemas naturales o alterados por la acción del hombre, liberándolo a la atmósfera. La desnitrificación es del orden de 240 Tg N a<sup>-1</sup> en los océanos, 124 Tg N a<sup>-1</sup> en los suelos, 44 Tg N a<sup>-1</sup> en el agua subterránea, 35 Tg N a<sup>-1</sup> en ríos, 31 Tg N a<sup>-1</sup> en lagos y 8 Tg N a<sup>-1</sup> en estuarios. En todos los casos, las entradas totales de Nr y el tiempo de residencia del agua ejercen como los factores principales de control de la desnitrificación (Seitzinger *et al.*, 2006). Sin embargo, teniendo en cuenta el área superficial por tipo de ecosistema, la capacidad autodepurativa del nitrógeno por desnitrificación de los lagos y ríos es superior a la producida en los suelos, el agua subterránea, los estuarios e incluso en las plataformas continentales oceánicas (Piña-Ochoa & Álvarez-Cobelas, 2006;

Seitzinger *et al.*, 2006). A pesar de estos datos globales, existe una gran heterogeneidad espacial de la desnitrificación, la cual depende principalmente de los flujos de recarga de nitrógeno y de la mineralogía y la hidrogeología de cada sistema, por lo que las estimaciones globales de los modelos presentan amplios rangos de incertidumbre. Los cambios estacionales de cualquier variable implicada pueden causar efectos en el comportamiento hídrico y químico de todo el sistema (Winter, 1999; Álvarez-Cobelas *et al.*, 2006). Es necesario conocer en profundidad los factores que controlan la desnitrificación en todo tipo de ecosistemas, con el fin de facilitar la gestión de aquéllos que se encuentren contaminados por nitrato.

Por sí solo, el proceso de desnitrificación no es capaz de eliminar las entradas de Nr que la acción humana añade al ciclo global del N. Debido al aumento progresivo de la población mundial, es más que previsible un incremento de las entradas de Nr de origen antropogénico en el ciclo terrestre, especialmente a través de la contaminación difusa debida a la aplicación de fertilizantes, producidos mediante el proceso industrial Haber-Bosch, en los campos agrícolas (Figura 1.1). Bouwman *et al.* (2009) realizaron balances de nitrógeno en los suelos agrícolas para cuatro futuros escenarios del año 2050, basados en las diferencias en el futuro desarrollo de los ecosistemas y en la evolución política, económica y poblacional. En todos los casos, se produciría un incremento de N en los suelos ( $154\text{-}231 \text{ Tg N a}^{-1}$ ) y se perdería un 24-30% por volatilización del amoníaco, un 46-49% por desnitrificación y un 23-26% por lixiviación. En dichos balances, la lixiviación de N hacia los ecosistemas acuáticos representa un total de  $36\text{-}59 \text{ Tg N a}^{-1}$ , cantidad elevada a pesar de haberse tenido en cuenta una mayor eficiencia en el uso del nitrógeno en todos los escenarios. Dentro del mismo proyecto, Seitzinger *et al.* (2010) modelizaron las exportaciones de N a través de las cuencas de los ríos hacia las zonas costeras para idénticos escenarios del año 2050. Sus resultados muestran un incremento de la exportación de N de un 5-10% para los escenarios menos favorables, mientras se produce un descenso leve (2-3%) en los escenarios con un enfoque proactivo en la gestión de los ecosistemas. En todos los casos, es la región del sur de Asia (con rápido desarrollo económico e incremento poblacional) la que domina las tendencias globales de exportación de nitrógeno. Esto indica que un total de  $42\text{-}48 \text{ Tg N a}^{-1}$  continuarán exportándose hacia los océanos en el año 2050, si bien existirá una gran variabilidad entre regiones más desarrolladas, como Europa y América del Norte, con respecto a África, América del Sur o el sur de Asia. De estos datos se deduce que la

evolución futura de los efectos que la acción antrópica está produciendo sobre el ciclo global del nitrógeno en los ecosistemas depende del posicionamiento político ambiental y de la evolución económica de cada país o región a escala global y de cada cuenca hidrográfica a escala local.

Como se ha visto, el ciclo del nitrógeno es complejo y depende de factores y procesos diversos. Además, está influenciado por el funcionamiento específico del medio, en este caso del acuífero kárstico del Campo de Montiel y del sistema fluvio-lacustre del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera.

Los acuíferos kársticos carbonatados presentan un tipo de flujo lento y difuso en la roca matriz y un flujo más rápido y turbulento en la red de fracturas y canales o galerías de disolución, donde domina el transporte de tipo advectivo-dispersivo (White, 1999 y 2002). Los acuíferos kársticos son altamente vulnerables a la contaminación, especialmente los ubicados en áreas agrícolas en las que se emplean abonos nitrogenados cuya lixiviación contamina el agua subterránea de forma difusa. Las redes de conductos de disolución y fracturación controlan el flujo subterráneo de agua y el transporte de contaminantes, por lo que el nitrógeno puede trasladarse hacia lugares muy alejados del origen (Leibundgut, 1998; Vesper *et al.*, 2003). Ahmed (2004) estudió los mecanismos del transporte de nitrógeno en un acuífero de calizas fracturadas en Dinamarca y dedujo que el proceso de difusión de la matriz juega un papel mínimo en el destino del nitrógeno, por lo que ésta se comporta como un mero almacén. Así, el origen y el destino del nitrógeno en ambientes kársticos depende, principalmente, de la localización de las parcelas agrícolas, de la ubicación de la red de desarrollo kárstico y del tipo de flujo de agua subterráneo, entre otros factores.

Además, los acuíferos kársticos presentan una gran variabilidad, espacial y temporal, pues las características del agua subterránea y los procesos físico-químicos que se producen son diferentes en la matriz y en la red de conductos. McMahon *et al.* (2008) estudiaron el origen del nitrato y la desnitrificación en cuatro acuíferos de Estados Unidos y descubrieron que en el acuífero kárstico carbonatado de Florida, el nitrato antropogénico alcanza el agua subterránea principalmente a través de estructuras kársticas y la desnitrificación ocurre rápida y únicamente en pequeñas zonas anóxicas del acuífero. Hiscock *et al.* (2011) e Iqbal & Hiscock (2011) comprobaron que el



proceso de desnitrificación en el acuífero kárstico carbonatado de Lincolnshire, Inglaterra, ocurre principalmente cerca de la fuente de solutos (nitrato y materia orgánica), tanto en la red de fracturación como en los primeros metros de la matriz porosa adyacente. Rivett *et al.* (2007) encontraron resultados similares en varios acuíferos carbonatados de Inglaterra. El tamaño pequeño de poro de la matriz de estos acuíferos impide el crecimiento bacteriano, por lo que la desnitrificación se limita únicamente a las zonas próximas a las fracturas, siendo nula en los acuíferos no fracturados. Por tanto, los acuíferos kársticos, además de presentar una gran vulnerabilidad a la contaminación por nitratos, presentan mayores limitaciones en el proceso de desnitrificación, por lo cual una vez producida la contaminación no es sencillo que revierta la situación.

La contaminación por nitratos no sólo afecta al agua subterránea sino también a la superficial, ya que ambas suelen estar conectadas y forman un único sistema (Winter, 1999). En las zonas kársticas, es frecuente encontrar lagos, originados por procesos de disolución y precipitación de minerales, que constituyen zonas de descarga del agua subterránea. En aquellos lagos que no presentan entradas de agua a través de escorrentía superficial, el agua subterránea representa el aporte principal de agua y constituye la fuente primordial de nutrientes. Además, en los lagos en los que el agua tiene un origen superficial y subterráneo, las entradas de nutrientes a través del agua subterránea pueden constituir un porcentaje representativo. Belanger *et al.* (1985) calcularon que el 17,6 y el 8,7% de las entradas totales de nitrógeno y fósforo en el lago East Tohopekaliga procedían de entradas difusas de agua subterránea del acuífero kárstico de Florida.

Las zonas de interacción entre las aguas subterráneas y superficiales presentan características físico-químicas específicas que afectan a la hidrología, la ecología y a los procesos biogeoquímicos del nitrógeno. El papel de las zonas ribereñas y de los humedales como amortiguadores de la contaminación de nitrógeno ha sido ampliamente demostrado en las últimas décadas (Hayashi & Rosenberry, 2002; Balestrini *et al.*, 2008). En estas zonas de interacción, especialmente en los primeros centímetros de la zona hiporreica, la mayor actividad biogeoquímica produce cambios esenciales en la química del agua (Sophocleous, 2002). Winter *et al.* (2008) vieron que el agua subterránea presentaba condiciones anóxicas y una composición química diferente al atravesar el cauce de un arroyo e interactuar con los materiales del lecho. Del mismo

modo, LaBaugh *et al.* (1995) constataron que el flujo difuso de agua subterránea determina las características químicas e hidrológicas del lago Williams, Minnesota, pudiendo constituir el principal mecanismo que controla los procesos biológicos en los lagos que no presentan aportes superficiales de agua.

Por otra parte, los procesos dominantes varían en función del tipo de lago considerado. En los lagos, los procesos biogeoquímicos son de gran importancia, ya que presentan tiempos de renovación del agua elevados que permiten una mayor interacción con el medio. Sin embargo, en los lagos de tipo fluvial, en los que existen entradas y salidas superficiales de agua que mantienen sus aguas en mezcla y renovación continua, el proceso predominante es la exportación de nutrientes. En estas cadenas de lagos fluviales existe una variabilidad doble: espacial, en la que influye la posición del mismo dentro de la cadena; y temporal, ya que su funcionamiento varía entre periodos húmedos, en los que existe conexión hídrica entre los lagos, y periodos secos, en los que se interrumpe dicha conexión.

Esta variabilidad ha sido estudiada por algunos autores en diversos lagos fluviales del mundo con diferentes resultados. Webster *et al.* (1996) analizaron las variaciones químicas producidas en un sistema de lagos de Wisconsin cuando disminuye o se interrumpe el flujo continuo de agua superficial y subterránea como respuesta a un periodo seco; observaron que los lagos situados en las zonas topográficas más bajas muestran un aumento en la concentración de solutos por entradas de agua subterránea más enriquecida, debido a un mayor tiempo de residencia del agua, frente a los lagos situados a cotas más elevadas. Soranno *et al.* (1999) trabajaron en nueve sistemas de lagos fluviales distribuidos por Estados Unidos; salvo en los lagos de Wisconsin, alimentados principalmente por agua subterránea, en el resto el fósforo total, el nitrógeno total y la clorofila aumentaban aguas abajo. Álvarez-Cobelas *et al.* (2006) estudiaron el efecto de la precipitación diferencial sobre distintas variables limnológicas en las lagunas de Ruidera; el nitrógeno y el fósforo total no mostraban gradientes crecientes o decrecientes aguas abajo del sistema lagunar, debido a que la dinámica de las variables limnológicas en cada laguna depende del origen, superficial y/o subterráneo, del agua, del volumen de los aportes y de su tiempo de renovación. Estudios similares se han llevado a cabo en otras cadenas de lagos fluviales, como los formados a lo largo del río Spree en Alemania (Köhler *et al.*, 2002), donde las variables

estudiadas presentan una gran variabilidad espacial, tanto entre lagos situados en diferente posición dentro de la cadena como de forma interna dentro de cada lago, y temporal, si bien, en este caso, no siguen un patrón claro; la variabilidad es explicada por los cambios en las condiciones hidrológicas, con o sin conexión hídrica, y por las variaciones estacionales de los procesos biogeoquímicos internos de cada lago.

De lo anterior, se infiere que de los numerosos procesos que forman parte del ciclo del nitrógeno, uno de los más importantes es el estado hidrológico e hidrogeológico del medio estudiado, que determina la conexión hídrica entre las aguas subterráneas y las superficiales.

### **I.3. OBJETIVOS**

El objetivo principal de esta Tesis Doctoral es el análisis del ciclo global del nitrógeno, concretamente en una cuenca agrícola de la zona SE del Campo de Montiel, integrando todos los elementos: el origen de la fuente contaminante y su lixiviación hacia las aguas subterráneas; la dinámica del flujo hídrico, el transporte de contaminantes y los procesos hidrogeoquímicos y de transformación biogeoquímica, especialmente la desnitrificación, en el acuífero kárstico del Campo de Montiel; el destino final del nitrógeno; la interacción y los factores de control entre el agua subterránea y el agua superficial del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera; y los procesos biogeoquímicos del nitrógeno dentro del sistema fluvio-lacustre de las lagunas Conceja y Tomilla. Este estudio permitirá conocer en profundidad el grado de importancia y los factores de control de los procesos involucrados en el ciclo del nitrógeno, espacial y temporalmente, para mejorar la gestión de la cuenca.

De especial interés es el análisis de la desnitrificación, en el agua superficial y subterránea, único proceso natural de eliminación de nitratos. El estudio de la desnitrificación pretende determinar la capacidad de autodepuración del acuífero y del sistema lagunar Conceja-Tomilla frente a la contaminación por nitratos.

Para alcanzar el objetivo final ha sido necesario abordar una serie de objetivos parciales:

1. Caracterizar hidroquímicamente las aguas subterráneas e identificar y cuantificar los diferentes procesos hidroquímicos que explican su composición.
2. Mejorar el conocimiento sobre las características hidrogeológicas que controlan el flujo y el transporte de nitrato en el acuífero del Campo de Montiel, mediante la generación de un modelo numérico que sirva como futuro elemento de apoyo y herramienta de gestión.
3. Establecer la evolución de los niveles piezométricos y su repercusión en el estado hídrico de los manantiales y lagunas en el horizonte 2021, en función de diferentes escenarios posibles de evolución socioeconómica y de cambio climático.
4. Generar un conocimiento actualizado de la contaminación por nitrato y conocer el origen primordial del mismo en las aguas subterráneas del acuífero del Campo de Montiel.
5. Identificar y cuantificar el proceso de desnitrificación en el acuífero del Campo de Montiel y sus factores de control.
6. Realizar un balance hídrico y de nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla e identificar y cuantificar los procesos de transformación del nitrógeno y sus factores de control.



---

## II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

---



## **II. FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

El objeto de este capítulo estriba en aclarar algunos términos y conceptos de utilidad para la comprensión de la presente Tesis Doctoral. En una primera parte, se describe el funcionamiento de los acuíferos kársticos, dada la elevada heterogeneidad y complejidad que presentan. En una segunda parte, se definen las reacciones químicas principales que intervienen en el sistema carbonatado. Finalmente, ya que uno de los objetivos principales de la Tesis Doctoral es el estudio del origen y destino del nitrato, en la tercera parte se describen los procesos biogeoquímicos a los que se ve sometido el nitrógeno a lo largo de su ciclo.

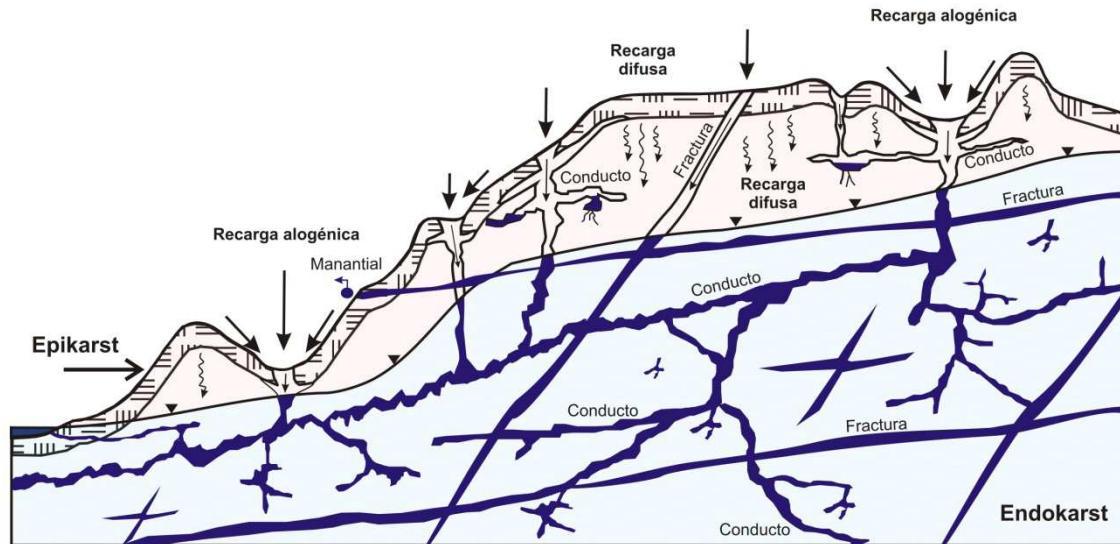
### **II.1. FUNCIONAMIENTO DE LOS ACUÍFEROS KÁRSTICOS**

El desarrollo kárstico de un acuífero depende de varios factores como son: la litología, el tipo de acuífero, los cambios en el nivel de base, el tiempo de exposición del acuífero a la erosión, la tasa de ensanchamiento de las fracturas (controlada por los procesos de disolución química) y las características estructurales previas del acuífero (grosor y densidad de la fracturación inicial), y la propia recarga y descarga del agua subterránea (White, 1999; Bakalowicz, 2005; Ford & Williams, 2007). Estos factores hacen que en los acuíferos kársticos carbonatados puedan coexistir tres tipos de porosidad: primaria de la roca matriz (sedimentaria), secundaria debida al grado de fracturación (estructural) y terciaria (por disolución) (Figura 2.1) (Palmer, 1991).

La existencia de tres tipos de porosidad conlleva una complejidad del flujo, determinada principalmente por el grado de karstificación, dominando un tipo de flujo difuso en la roca matriz (flujo laminar regido por las leyes de Darcy) y un tipo de flujo turbulento (flujo no continuo, no regido por las leyes de Darcy) en las fracturas, canales o galerías (White, 1999; Worthington, 2003) (Figura 2.1). Durante los meses más lluviosos o tras un evento importante de tormenta, la recarga que predomina es de tipo allogénico a través de canales, fracturas y galerías. De este modo, el agua de lluvia alcanza las zonas de descarga en un corto periodo de tiempo (horas o días) sin apenas interacción con la roca matriz. El agua de lluvia que alcanza el nivel freático a través de la recarga difusa, emplea un mayor tiempo de tránsito (meses o años) en recorrer la zona del epikarst



(zona superficial del karst muy fracturada) y la zona no saturada del acuífero, lo que depende, además, de la permeabilidad del medio.



*Figura 2.1. Modelo conceptual de un acuífero kárstico como el Campo de Montiel.*

Dentro de un año hidrológico, el acuífero presenta condiciones de flujo alto cuando el nivel piezométrico es más elevado (generalmente en la estación más lluviosa), mientras que en el resto del año predomina un tipo de flujo bajo o basal. Esto se puede aplicar también a los periodos húmedos y secos. Cuando el acuífero presenta un régimen de flujo alto, el nivel del agua en las fracturas, conductos y galerías puede ser superior al nivel de agua de la matriz porosa, debido a que la recarga en periodos lluviosos es principalmente de tipo allogénico (Figura 2.1). Este hecho hace que en épocas lluviosas los conductos y fracturas cedan agua reciente a la roca matriz, cuyo tiempo de residencia es mayor. En épocas secas, donde domina la recarga de tipo difuso, el sentido del flujo se invierte y es la roca matriz la que cede agua más antigua a los conductos y fracturas. Este hecho conlleva implicaciones en la evolución hidrogeoquímica del agua subterránea, que será diferente en épocas de flujo alto que en épocas de flujo basal.

Debido a estas características intrínsecas, los acuíferos kársticos carbonáticos, principalmente los situados en áreas agrícolas, son especialmente vulnerables a la contaminación, ya que los contaminantes se mueven a mayor velocidad a través del sistema. Burow *et al.* (2010) demostraron, como resultado del análisis de 51 regiones de

los Estados Unidos, que la concentración de nitrato en el agua subterránea es más elevada en los acuíferos libres carbonatados, en los arenosos y en aquellos formados por arenas y gravas no consolidadas, por presentar suelos bien drenados, altas tasas de recarga y prevalencia de condiciones oxidantes. Las entradas de contaminantes a los sistemas kársticos pueden ser de tipo difuso o concentrado. Cuando las entradas se dan de forma concentrada a través de la red de conductos, canales y galerías, no se produce su almacenamiento en el acuífero, sino que alcanzan rápidamente las zonas de descarga (manantiales, arroyos, humedales), contribuyendo a su degradación. Por el contrario, las entradas de contaminantes a través del flujo difuso en la roca matriz se almacenan en el acuífero y se caracterizan por tiempos de residencia del agua muy elevados (Jeannin & Sauter, 1998; Leibundgut, 1998).

## **II.2. EL SISTEMA CARBONATADO**

Las rocas carbonáticas constituyen el mayor reservorio mundial de carbono y representan un papel importante en su ciclo global. Los procesos de disolución de estas rocas (calizas y dolomías) consumen  $\text{CO}_2$  y producen  $\text{HCO}_3^-$  y otros iones, mientras que los procesos de precipitación de carbonatos generan estructuras carbonáticas como barreras tobáceas y espeleotemas. Estos procesos hidrogeoquímicos controlan el valor del pH de la mayoría de las aguas naturales a través de una serie de reacciones relacionadas con el sistema carbonatado que se explican a continuación.

### **II.2.1. Especies carbonatadas**

El agua de lluvia disuelve el  $\text{CO}_2$  atmosférico produciéndose las siguientes reacciones entre el  $\text{CO}_2$  y el agua hasta alcanzar el equilibrio:



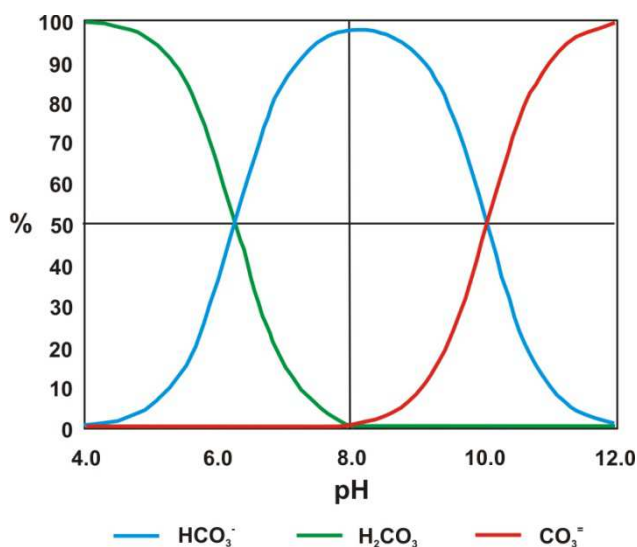
Mediante las dos reacciones anteriores se forma ácido carbónico, el cual es muy inestable, por lo que se disocia de acuerdo a la reacción:



A su vez, el  $\text{HCO}_3^-$  también se disocia en menor proporción produciendo bicarbonato y acidez según la siguiente reacción:



Estas reacciones dependen del valor del pH de la solución, que condiciona la proporción de cada especie carbonatada. Las concentraciones de cada especie carbonatada se calculan aplicando la Ley de Acción de Masas en las Eqs. 2, 3 y 4, siendo diferentes para cada temperatura. Los resultados, a 25°C, se muestran en la Figura 2.2.



*Figura 2.2. Distribución de las especies carbonatadas a 25°C en función del valor del pH.*

A 25°C, el bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) y el ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) presentan concentraciones similares a valores de pH próximos a 6,4. El ácido carbónico es prácticamente la única especie presente a pH inferior a 5, mientras que a valores de pH por encima de 8 prácticamente todo el carbonato inorgánico disuelto se encuentra en forma de carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Solamente, a pHs próximos a 10,33 las concentraciones de

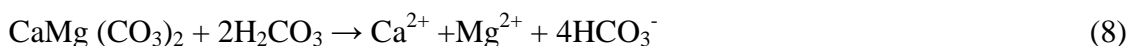
bicarbonatos y carbonatos son prácticamente comparables. En la mayoría de las aguas naturales, con pHs entre 6,5 y 8, la especie predominante es el bicarbonato, con cantidades menores de ácido carbónico.

### **II.2.2. Disolución de calcita y dolomita**

Una vez que el agua de lluvia rica en CO<sub>2</sub> disuelto se lixivia y pasa a formar parte del agua subterránea, ésta puede comenzar a disolver calcita y dolomita de acuerdo a las siguientes expresiones:

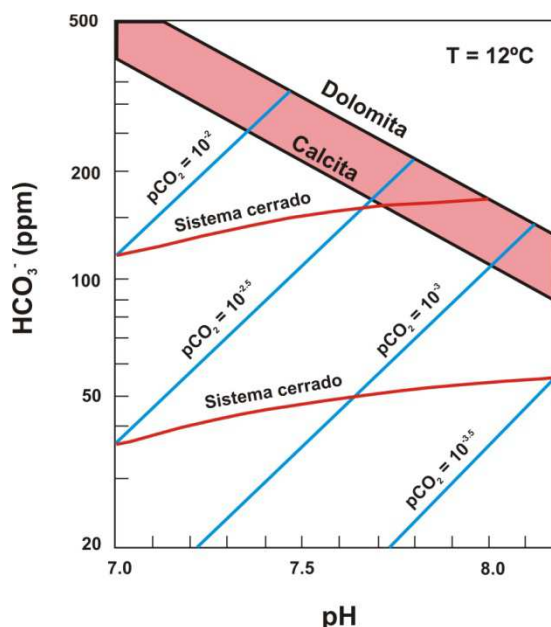


El incremento de la concentración de carbonatos en la solución acuosa, por disolución de calcita y dolomita, desplaza el equilibrio de la Eq.4 hacia la izquierda, por lo que aumenta la concentración de bicarbonato (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) y disminuye la concentración de protones (H<sup>+</sup>). Como consecuencia de esto, la reacción Eq.3 se desequilibra hacia la derecha, por lo que disminuye la concentración de ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Finalmente, la reacción Eq.2 se desequilibra hacia la derecha, disminuyendo la concentración de CO<sub>2</sub> en el agua subterránea. El resultado final del proceso de disolución de calcita y dolomita se resume en las siguientes expresiones:



Cuando se alcanzan los equilibrios de las reacciones Eqs.3, 4, 5 y 6, el agua subterránea alcanza su estado de saturación con respecto a la calcita y no continúa disolviendo. Sin embargo, cualquier variación en el pH o en el contenido de CO<sub>2</sub> podría modificar las reacciones anteriores desplazándose el equilibrio.

De esta forma, la disolución de calcita y dolomita consume acidez ( $H^+$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ). En un sistema abierto (río, laguna o suelo) en el que la fuente de  $CO_2$  es continua, la capacidad del agua para disolver calcita es mucho mayor (Figura 2.3). Sin embargo, en un sistema cerrado (acuífero), el agua va consumiendo las reservas de  $CO_2$  a medida que se produce la disolución de calcita.



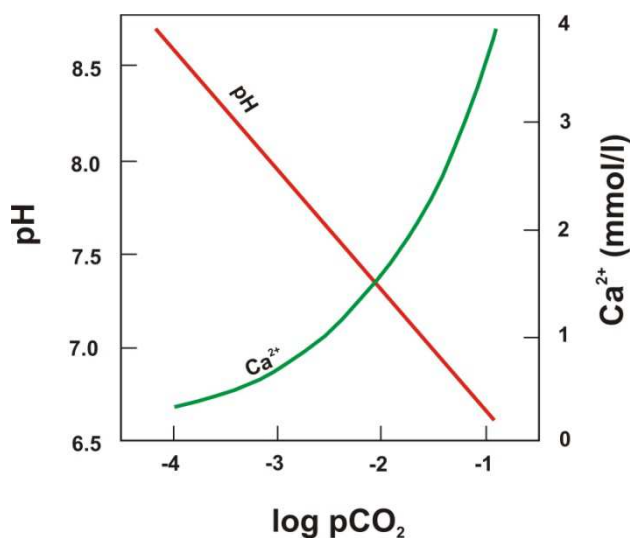
**Figura 2.3.** Variación de la concentración del ión  $HCO_3^-$  en función del pH del agua y de la presión parcial del  $CO_2$  en sistemas abiertos y cerrados, a  $12^\circ C$  de temperatura. Fuente: modificado de Freeze & Cherry (1980).

### II.2.3. Desgasificación

Cuando el agua subterránea alcanza la superficie pierde  $CO_2$  (desgasificación). Como consecuencia, la Eq.2 se desequilibra a la izquierda. Esto supone una pérdida de ácido carbónico que provoca el desequilibrio de la Eq.3 hacia la izquierda, por lo que disminuye la concentración de bicarbonato y de hidrogeniones, lo que hace aumentar el pH. Finalmente, el equilibrio de la Eq.4 se desplaza hacia la derecha, aumentando la concentración de carbonato y provocando la precipitación de calcita, según la Eq.5.

Todas las reacciones anteriores dependen de la presión parcial del dióxido de carbono ( $p\text{CO}_2$ ), del valor del pH y de la temperatura (Figura 2.4):

- Si la  $p\text{CO}_2$  aumenta (aumenta el contenido de  $\text{CO}_2$  disuelto), el pH disminuye y se disuelven los carbonatos, por lo que aumenta la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . Este proceso ocurre sobre todo en zonas de recarga, donde la entrada de agua de lluvia en el acuífero, pobre en solutos y rica en  $\text{CO}_2$ , hace aumentar la  $p\text{CO}_2$  e inicia los procesos de disolución.
- Si la  $p\text{CO}_2$  disminuye (hay una pérdida de  $\text{CO}_2$  por desgasificación), el pH aumenta y los carbonatos precipitan (principalmente calcita), lo que disminuye las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ . Este proceso es común en las zonas de descarga, debido a una pérdida de  $\text{CO}_2$  disuelto del agua subterránea al alcanzar la superficie.



*Figura 2.4. Variación de la concentración del ión  $\text{Ca}^{2+}$  y el valor del pH del agua pura en equilibrio con calcita (a 25°C) en función de la presión parcial del  $\text{CO}_2$ .*

#### **II.2.4. Disolución incongruente de dolomita**

El ácido carbónico formado por la disolución de  $\text{CO}_2$  atmosférico en el agua de lluvia, al entrar en el macizo rocoso produce la disolución progresiva de calizas y dolomías.

Normalmente, el agua alcanza el estado de saturación de la calcita más rápidamente que el de la dolomita. Por ello, el proceso de disolución de la dolomita continúa hasta alcanzar su estado de saturación, aumentando la concentración de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en la disolución y provocando la precipitación de calcita por efecto del ión común. Al precipitar calcita, disminuye la concentración de carbonatos y la alcalinidad, por lo que se disuelve más dolomita hasta alcanzar de nuevo el equilibrio.

Esto es lo que se conoce con el nombre de disolución incongruente de dolomita, al producirse la precipitación de calcita y la disolución de dolomita de forma simultánea.

#### **II.2.5. Dolomitización**

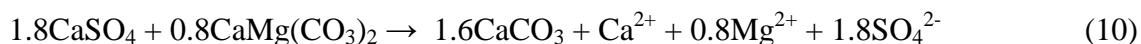
Si el agua subterránea que circula por un acuífero carbonatado, formado exclusivamente por calcita (o aragonito), contiene concentraciones suficientes de  $\text{Mg}^{2+}$  disuelto, el ión  $\text{Ca}^{2+}$  presente en la roca podría intercambiarse por el  $\text{Mg}^{2+}$  presente en la disolución. Este proceso se conoce con el nombre de dolomitización, ya que la calcita se transforma en dolomita. El  $\text{Mg}^{2+}$  tiene un tamaño de radio considerablemente más pequeño que el  $\text{Ca}^{2+}$ , por lo que la dolomita así formada presentará una mayor porosidad.

#### **II.2.6. Dedolomitización**

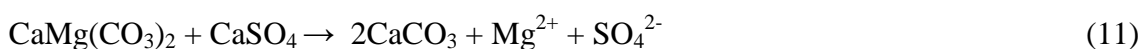
A medida que el agua subterránea se desplaza a lo largo de una línea de flujo en el acuífero comienza a disolver calcita y dolomita, aumentando las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  en el agua. Primero se alcanza el estado de saturación de la calcita, por lo que no continúa su disolución. Sin embargo, la dolomita aún no ha alcanzado su estado de saturación por lo que el agua subterránea continúa disolviéndola. Asimismo, en acuíferos en los que el agua subterránea esté en contacto con capas evaporíticas puede producirse la disolución de yeso, acorde a la siguiente reacción:



Esto provoca un aumento de la concentración del ión  $\text{Ca}^{2+}$  en el agua subterránea, que sumado al incremento de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  aportado por la disolución de la dolomita, produce la precipitación de calcita por efecto del ión común. Este proceso se conoce con el nombre de dedolomitización y de forma global se rige mediante la siguiente expresión:



cuya reacción estequiométrica se define como:



La dedolomitización produce una disminución de la alcalinidad y del pH y un incremento en la  $\text{pCO}_2$  y en las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Este proceso continúa hasta que se alcanza el estado de saturación con respecto a la dolomita, momento en que ésta puede precipitar de forma concomitante con la calcita.

### II.3. EL CICLO DEL NITRÓGENO

El ciclo del nitrógeno (Figura 2.5), junto con el del carbono, es uno de los ciclos biogeoquímicos más importantes. El nitrógeno es un elemento esencial en la síntesis de proteínas, ácidos nucleicos (ADN y ARN) y otras moléculas fundamentales para el metabolismo de todos los organismos. Está presente en todos los medios de vida, atmosféricos, terrestres y acuáticos, en forma orgánica e inorgánica y en diferentes estados de oxidación.

El nitrógeno atmosférico ( $\text{N}_2$ ) constituye el mayor reservorio de nitrógeno del planeta. El fuerte enlace triple de los átomos de N le otorga un comportamiento muy estable, químicamente inerte, por lo que la biodisponibilidad de este nitrógeno es escasa, no accesible para la mayoría de los seres vivos. Para que éstos puedan utilizarlo, se requiere su transformación en otras formas químicas compuestas, mediante su combinación con el carbono y el oxígeno. Las descargas eléctricas y el proceso de fijación biológica del nitrógeno a través de bacterias transforman el nitrógeno molecular



atmosférico tanto a formas nítricas ( $\text{NO}_3^-$ ) como a amoniacales ( $\text{NH}_4^+$ ), bioasimilables por los seres vivos, por lo que pasan a formar parte de la cadena trófica.

### II.3.1. Transformaciones biogeoquímicas del nitrógeno

Los procesos principales de transformación de nitrógeno son esencialmente cinco: fijación, asimilación, amonificación, nitrificación y desnitrificación, aunque otros procesos involucrados en el ciclo global del nitrógeno son la volatilización del amoníaco y la lixiviación de nitrógeno hacia el agua subterránea (Figura 2.5). Así mismo, la alteración antrópica de este ciclo genera una serie de impactos ambientales, aunque la aplicación de fertilizantes en las áreas agrícolas es el que cobra mayor importancia.

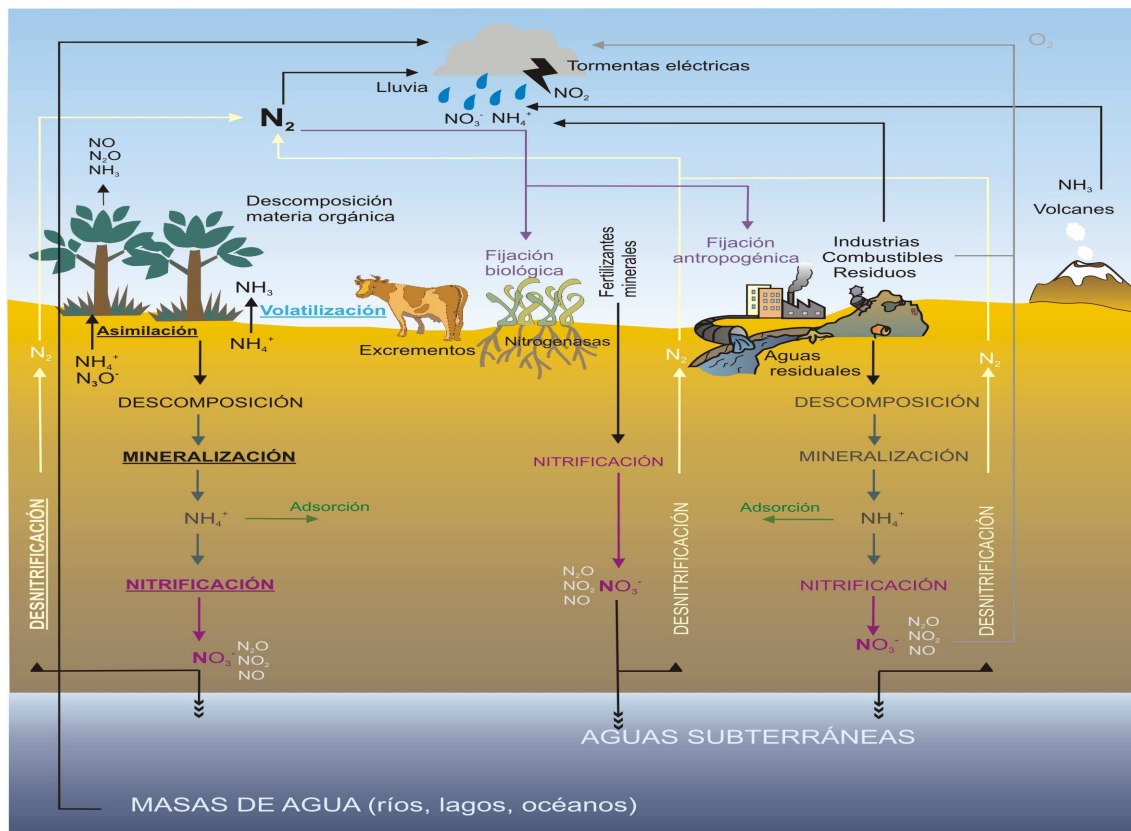
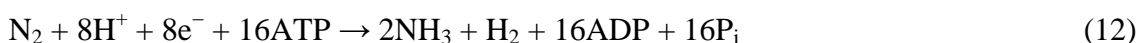


Figura 2.5. El ciclo del nitrógeno.

Fuente: [http://itap.es:8081/gin/images/stories/ciclo\\_nitrogeno\\_bis.jpg](http://itap.es:8081/gin/images/stories/ciclo_nitrogeno_bis.jpg)

### II.3.1.1. Fijación

Las bacterias de vida libre (como las colonias de cianobacterias *Nostoc*, principales fijadoras de nitrógeno en el agua dulce y en sistemas terrestres) o de vida en simbiosis en las raíces de las leguminosas (bacterias *Bradyrhizobium*) son capaces de reducir el nitrógeno molecular gaseoso ( $N_2$ ) a amoníaco ( $NH_3$ ), el cual es transformado rápidamente a amonio ( $NH_4^+$ ) (Figura 2.5). Es lo que se denomina fijación biológica de nitrógeno (FBN), y puede escribirse como:



donde ATP, trifosfato de adenosina (molécula a partir de la cual se obtiene energía para los procesos metabólicos del organismo mediante la ruptura de sus enlaces); ADP, adenosín bifosfato (molécula procedente de la descarboxilación de los compuestos de la glucólisis, que se produce como consecuencia de la pérdida de un fosfato de la molécula ATP);  $P_i$ , fosfato inorgánico.

Otros procesos naturales, como los incendios forestales o los relámpagos, son capaces de transformar el nitrógeno molecular gaseoso en óxidos de nitrógeno (fijación abiótica de nitrógeno), los cuales son disueltos en el agua de lluvia e incorporados al agua intersticial de la zona no saturada del suelo. Las erupciones volcánicas emiten óxidos de nitrógeno ( $NO$ ,  $NO_2$  y  $N_2O$ ), que pueden incorporarse a los sistemas terrestres al ser disueltos por el agua de lluvia.

### II.3.1.2. Asimilación-Inmovilización

Las plantas incorporan las formas inorgánicas del nitrógeno mediante la absorción de las sales disueltas en el agua (Figura 2.5). La planta absorbe de forma preferencial el ión nitrato frente al ión amonio, ya que éste último es rápidamente inmovilizado, tanto por adsorción como por intercambio iónico con las arcillas y con el humus, dada su elevada capacidad de retención en el suelo. La ingesta de vegetales por parte de animales herbívoros y omnívoros completa la introducción del nitrógeno en la cadena alimentaria. El proceso mediante el cual algunos microorganismos, como las bacterias,

hongos y algas, convierten el nitrógeno mineral ( $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$ ) en formas orgánicas del nitrógeno se conoce con el nombre de inmovilización.

### II.3.1.3. Amonificación

El nitrógeno en los seres vivos está presente en forma de grupos amino ( $-\text{NH}_2$ ) o imino ( $-\text{NH}-$ ). Cuando se produce la muerte del organismo se inicia el proceso de descomposición de la materia orgánica, transformando el nitrógeno orgánico de la materia muerta en nitrógeno inorgánico (mineralización), como los iones amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) (Figura 2.5). Asimismo, los residuos del metabolismo del nitrógeno en los organismos son depurados en forma de urea (mamíferos), ácido úrico (aves) o amoniaco (peces). Por ambos métodos, el nitrógeno orgánico asimilado por los seres vivos vuelve a estar biodisponible de forma inorgánica para otros organismos.

### II.3.1.4. Nitrificación

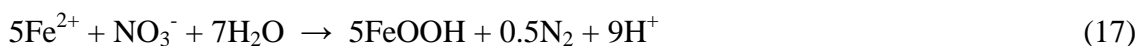
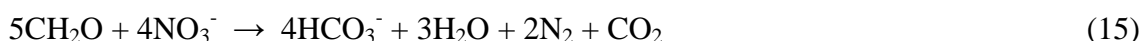
Proceso aerobio en el que las bacterias son capaces de oxidar el amonio a nitrato como medio para obtener energía (Figura 2.5). En una primera fase, un grupo de bacterias pertenecientes al género *Nitrosomonas* oxidan el amonio a nitrito en un proceso denominado Nitrosación (Eq.13). En una segunda fase, las bacterias del género *Nitrobacter* oxidan el nitrito a nitrato en el proceso de Nitratación (Eq.14). Se trata de dos procesos independientes pero consecutivos.



### II.3.1.5. Desnitrificación

La desnitrificación, principal proceso natural de eliminación de nitrato, es la transformación del nitrato en nitrógeno molecular gaseoso bajo condiciones anaerobias

(Figura 2.5), mediante bacterias heterótrofas o autótrofas que requieren un sustrato oxidable, ya sea orgánico o inorgánico, como fuente de energía, (Hiscock *et al.*, 1991). La oxidación de la materia orgánica (Eq.15) es el sustrato más común utilizado por los organismos desnitrificantes, como las bacterias *Pseudomonas*, pero otros componentes inorgánicos (Eqs.16 y 17), como los sulfuros ( $\text{FeS}_2$ ) y silicatos de  $\text{Fe[II]}$  (Postma *et al.*, 1990) también pueden actuar como donantes de electrones, y son utilizados por bacterias, como las *Thiobacillus denitrificans*.



#### **II.3.1.6. Volatilización**

Se describe como la pérdida del nitrógeno (N) presente en la superficie del suelo debido a la volatilización del gas amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), que pasa a la atmósfera (Figura 2.5). Constituye la causa principal de la baja eficiencia de algunos fertilizantes amoniacales. Las pérdidas de nitrógeno por volatilización en suelos fertilizados varían entre el 3% y el 50% del N aplicado, dependiendo de varios factores como el pH, la textura del suelo y la cantidad de fertilizante utilizado (Stevenson, 1986). La volatilización del amoníaco se incrementa cuando el fertilizante se aplica en suelos alcalinos o calcáreos, cuando aumenta la temperatura y en presencia de suelos áridos o secos (Schlesinger, 1997).

#### **II.3.1.7. Alteración antrópica del ciclo del nitrógeno**

La intervención del ser humano en los diferentes ecosistemas ha provocado una alteración del ritmo natural del ciclo del nitrógeno, lo que conlleva una serie de consecuencias ambientales. Las actividades humanas como la adición excesiva de fertilizantes en las superficies agrícolas, los vertidos de aguas residuales, la lixiviación de purines procedentes de las actividades ganaderas o la percolación de lixiviados

procedentes de estercoleros o vertederos son las principales causas de los problemas de contaminación por nitrógeno de origen antropogénico (Figura 2.5). Además, la emisión de gases en forma de óxidos de nitrógeno procedentes de fábricas, vehículos y quema de combustibles genera problemas asociados a la lluvia ácida y constituye una fuente importante de nitrógeno en los ecosistemas naturales hasta entonces no perturbados. Para conocer el origen de la contaminación por nitrógeno, se utilizan los valores isotópicos de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato, ya que éstos varían en función de la fuente contaminante, tal y como se explica a continuación.

### **II.3.2. Origen del nitrato**

El origen del nitrato puede conocerse a partir de la relación isotópica del  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato. Así, el nitrato derivado de estiércol y de aguas residuales se caracteriza por presentar valores de  $\delta^{15}\text{N}$  comprendidos entre +7,5 - +20‰ (Figura 2.6), el procedente de la nitrificación del nitrógeno presente en la materia orgánica del suelo presenta valores entre +2,5 - +7,5‰, el producido por deposición atmosférica entre -10 - +8‰ y el procedente de los fertilizantes sintéticos adopta valores de -4 - +5‰, solapando con los valores isotópicos del nitrógeno presente en la materia orgánica del suelo y el procedente de deposición atmosférica. Esto significa que las tres últimas fuentes de  $\text{NO}_3^-$  no pueden ser diferenciadas mediante el uso individual de los valores isotópicos del N.

El análisis conjunto de los valores isotópicos del  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato resuelve este problema (Aravena *et al.*, 1993; Singleton *et al.*, 2005) (Figura 2.6). El nitrato procedente de deposición atmosférica tiene valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de +30 - +80‰; el procedente de fertilizantes con base nítrica varía entre +16 - +25‰; el proveniente de fertilizantes con base principalmente amoniacal adopta valores entre +0 - +5‰ (con rangos intermedios para fertilizantes con mezcla de base nítrica y amoniacal); y el procedente de nitrificación a partir del nitrógeno presente en la materia orgánica del suelo presenta valores generalmente inferiores a +5‰, similares a los derivados de estiércol y de aguas residuales (Einsiedl *et al.*, 2005).

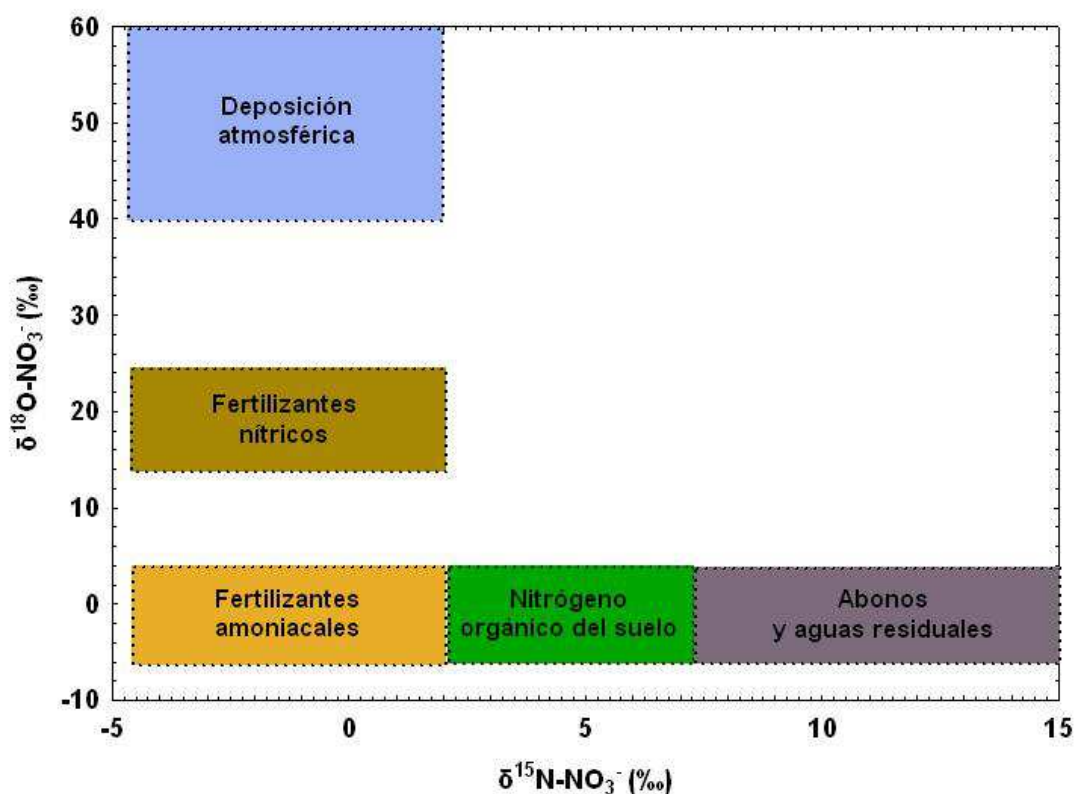


Figura 2.6. Diagrama esquemático mostrando las relaciones isotópicas de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato para diferentes fuentes (Mengis *et al.*, 2001).

Los fertilizantes aplicados en los campos de cultivo están sujetos a numerosos procesos de transformación y fraccionamiento isotópico que borran su caracterización isotópica inicial. Por este motivo, el nitrato lixiviado presenta una composición isotópica diferente a la del fertilizante de origen, lo que se explica en el siguiente apartado.

### II.3.2.1. Alteraciones de las relaciones isotópicas del $\delta^{15}\text{N}$ y el $\delta^{18}\text{O}$ en los fertilizantes agrícolas

Los fertilizantes amoniacales, como la urea o el amoníaco anhidro, se ven sometidos a diversos procesos de fraccionamiento. La urea, en contacto con el agua, sufre un proceso de hidrólisis (Figura 2.7), representado en la Eq.18, por el que el nitrógeno se transforma en amoníaco y pierde el  $\text{O}_2$  al producirse la desgasificación del  $\text{CO}_2$ . A partir de aquí, el amoníaco se volatiliza (Figura 2.7), lo que genera un enriquecimiento isotópico en  $^{15}\text{N}$  más pesado por pérdida de amoníaco, con composición de  $^{14}\text{N}$  más ligera, hacia la atmósfera (Vitória *et al.*, 2008).

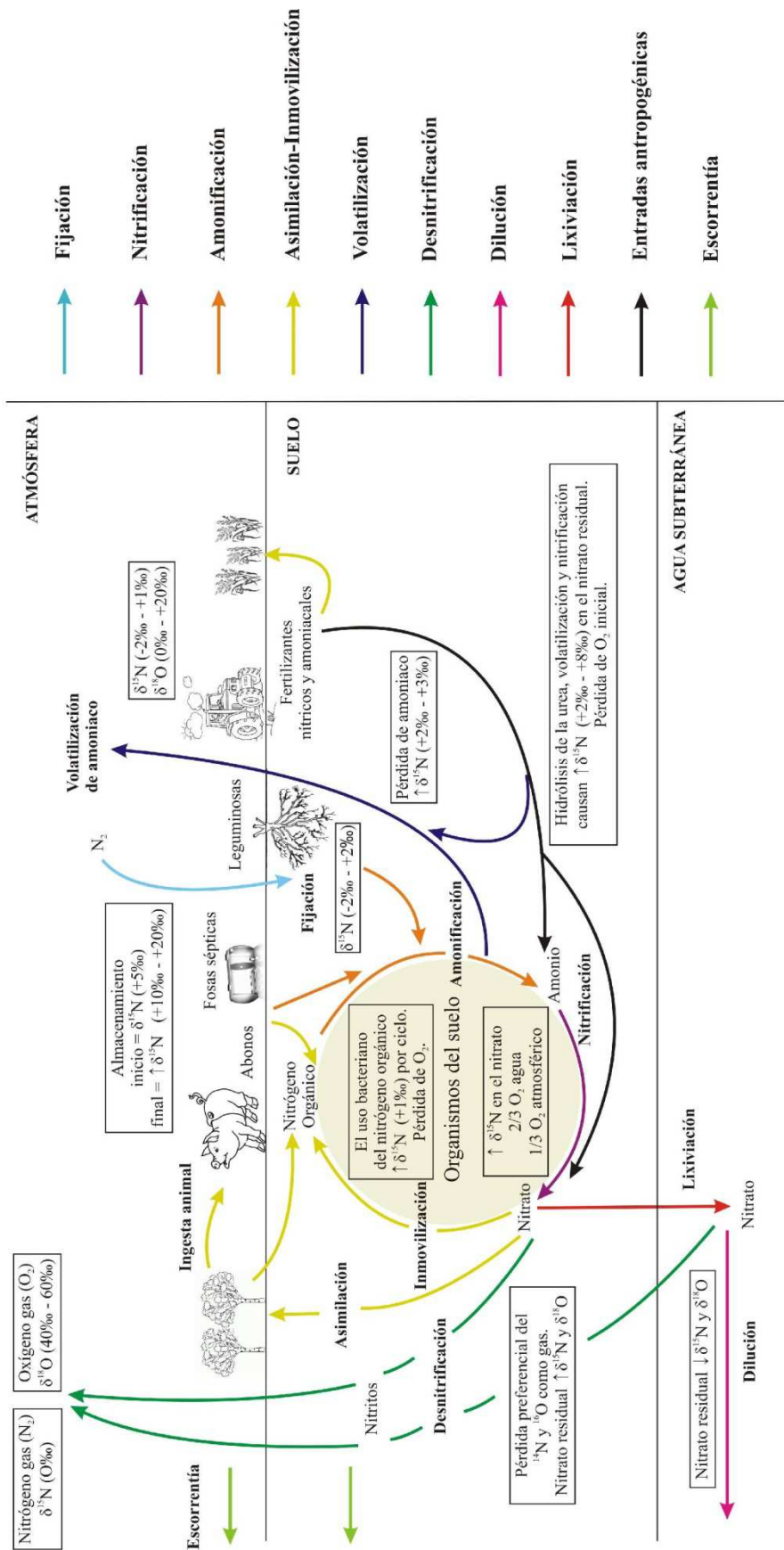
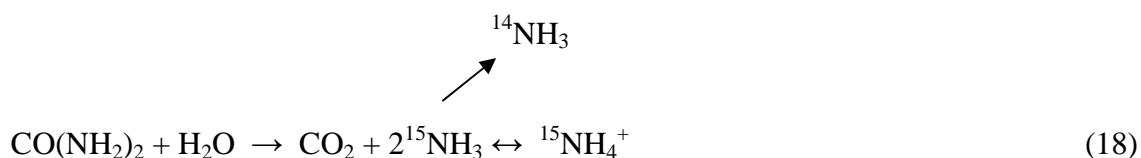


Figura 2.7. Transformaciones isotópicas del nitrato en el suelo asociadas al ciclo agrícola. Fuente: ampliado y modificado de Townsend (2001).

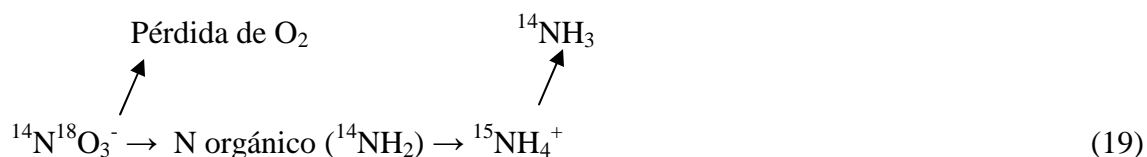


El amoníaco residual, enriquecido en  $^{15}\text{N}$ , se transforma en amonio (amonificación, Figura 2.7, Eq.18), más enriquecido en  $^{15}\text{N}$  que la composición isotópica inicial de la urea (Letolle, 1980).

Los fertilizantes nítricos, como el nitrato amónico, son disueltos por el agua de lluvia o de riego, por lo que se produce la separación del ión amonio y el ión nitrato en la solución del suelo.

Ambos tipos de fertilizantes (nítricos y amoniacales), una vez transformados a iones de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$ , sufren procesos de fraccionamiento isotópico que cambian la composición isotópica final del nitrato. Las plantas absorben tanto el nitrato como el amonio, de composición isotópica más ligera ( $^{14}\text{N}$ ), a través de la asimilación, por lo que el amonio y el nitrato residual que permanecen en el suelo se encuentran enriquecidos en  $^{15}\text{N}$  (Figura 2.7). Asimismo, el amonio procedente de fijación biológica del nitrógeno atmosférico por bacterias también se encuentra enriquecido en el isótopo más pesado ( $^{15}\text{N}$ ), dado que presenta una fase intermedia de volatilización de amoníaco (Figura 2.7).

A su vez, los iones amonio y nitrato residuales, no absorbidos por las plantas, son inmovilizados como N orgánico por incorporación microbiana (Eq.19), que produce una pérdida del  $\text{O}_2$  (Figura 2.7). Posteriormente, el nitrógeno orgánico es remineralizado a nitrógeno inorgánico ( $\text{NH}_4^+$ ) y sometido de nuevo a los procesos de volatilización, asimilación e inmovilización antes mencionados.



Por último, el  $^{15}\text{NH}_4^+$  residual que permanece en el suelo, tras los procesos de amonificación, asimilación e inmovilización, se transforma a  $^{15}\text{NO}_3^-$  por el proceso de nitrificación. Como resultado final, el nitrato recién formado presenta un



enriquecimiento en su composición isotópica con respecto a los valores iniciales de la urea (Figura 2.7).

La conclusión que se puede deducir es que, independientemente del fertilizante utilizado, los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  obtenidos en el nitrato residual se encuentran más enriquecidos con respecto a la firma isotópica inicial de la fuente contaminante. Dada la absorción preferencial por las plantas del nitrato frente al amonio, el nitrato final procede de la nitrificación del amonio residual. Por este motivo, la composición isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato final no depende de la fuente de contaminación, sino que se adquiere durante el proceso de nitrificación (Mengis *et al.*, 2001). De los tres oxígenos que presenta el ión nitrato, dos proceden del agua del suelo (Eq.13) y uno (Eq.14) es de origen atmosférico ( $\delta^{18}\text{O} \sim +23,5\text{‰}$ ), según la siguiente relación (Eq.20):

$$\delta^{18}\text{O}_{(\text{NO}_3)} = 2/3\delta^{18}\text{O}_{(\text{H}_2\text{O})} + 1/3\delta^{18}\text{O}_{(\text{O}_2)} \quad (20)$$

Finalmente, la desnitrificación provoca un fraccionamiento isotópico del nitrógeno y el oxígeno presente en el nitrato, incrementándose los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  a medida que la concentración de nitrato disminuye (Figura 2.7), mientras que la dilución se caracteriza por presentar un empobrecimiento isotópico (Figura 2.7). Por lo tanto, la obtención de valores elevados de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  en el nitrato se explica exclusivamente como nitrato residual procedente de procesos de desnitrificación bacteriana.

---

### **III. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS Y METODOLÓGICOS**

---



### III. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS Y METODOLÓGICOS

#### III.1. ANTECEDENTES CIENTÍFICOS

Desde un punto de vista hidrogeológico, el acuífero del Campo de Montiel ha sido objeto de numerosos estudios encaminados a la estimación de los parámetros hidráulicos (permeabilidad, coeficiente de almacenamiento y transmisividad), la realización de balances hídricos (recarga, descarga y almacenamiento), el estudio de su evolución hidrogeológica y la creación de modelos hidrogeológicos conceptuales del funcionamiento del mismo (EDES.SA, 1966; IGME-IRYDA, 1979; Niñerola & Torrens, 1979; IGME, 1985; ITGE, 1990; DGOH, 1994; Montero, 1994 y 2000; CHG, 2001, 2002, 2007 y 2008; BOE, 2008; Martínez-Cortina *et al.*, 2011). La interacción entre las aguas superficiales y subterráneas es un hecho (Winter, 1999), por lo que el estudio conjunto de ambas es esencial para la creación de políticas de gestión efectivas. En ese sentido, destacan los trabajos realizados por Montero (Montero *et al.*, 1989; Montero, 1994 y 2000; Rincón *et al.*, 2001a y b) en los que se describe el sistema de flujo subterráneo y se establece el funcionamiento hidrológico de las lagunas de Ruidera en relación con el acuífero, detallando las afecciones que provocan las extracciones de agua subterránea sobre el nivel de las mismas. Las lagunas también han sido estudiadas mediante el uso de isótopos estables del agua para establecer el origen del agua, los balances y regímenes hídricos y las posibles pérdidas de caudal de las mismas, e incluso la conexión hidráulica entre ellas, como en el caso de las lagunas San Pedro y Colgada (CEDEX, 1995, 1997 y 2008).

Durante el verano de 1987, las extracciones de agua subterránea para regadío y un año hidrológico extremadamente seco provocaron la disminución paulatina del caudal de los manantiales, que en algunos casos llegaron a secarse, y el descenso del nivel de las lagunas, algunas de las cuales se secaron completamente. Dicho escenario provocó la declaración oficial del acuífero como sobreexplotado según el Real Decreto 393/1988 del 22 de abril, por el que se tomaron medidas de ajuste y control del acuífero del Campo de Montiel. A partir de entonces, se publica de forma anual el Régimen de Explotación del Acuífero del Campo de Montiel, que limita sus extracciones. Muchos han sido los informes y trabajos derivados de la declaración de sobreexplotación del acuífero, posicionándose a favor o en contra de la medida (Fuster, 1991; Llamas, 1991;

Cruces de Abia *et al.*, 1997) y analizando las causas, consecuencias y posibles actuaciones claves en la gestión sostenible de los recursos hídricos del Campo de Montiel (López-Sanz, 1998; Ross & Martínez-Santos, 2009).

Desde un punto de vista hidroquímico, los estudios previos están basados principalmente en la identificación de los grupos hidroquímicos, la evolución hidroquímica y el establecimiento de la calidad del agua para consumo humano y riego, tanto de las aguas superficiales (Rodríguez Martín-Doimeadios, 2000; Álvarez-Cobelas *et al.*, 2004; Berzas-Nevado *et al.*, 2004) como de las aguas subterráneas (Montero, 1994; CHG, 1994, 2001, 2002, 2007 y 2008a). En todos estos trabajos, se destaca la presencia en la región de concentraciones elevadas de nitrato, principalmente de origen agrario, con pequeños focos puntuales de contaminación por aguas residuales, en una zona donde el agua subterránea supera el 65% de la demanda para abastecimiento humano (Gil, 2000). Debido a este hecho, el Campo de Montiel fue declarado como zona vulnerable a la contaminación por nitratos de origen agrario por aplicación de fertilizantes mediante la resolución del 07/08/1998, de acuerdo con la Directiva Europea de Nitratos 91/676/CEE. Posteriormente, se publica la Orden del 15/06/2001 de la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente por la que se aprueba el programa de actuación aplicable a las zonas vulnerables a la contaminación por nitratos de origen agrario en la Comunidad Autónoma de Castilla-La Mancha, mediante la que se regulan las dosis máximas de aplicación de fertilizantes nitrogenados a las parcelas agrarias y el tipo y momentos de aplicación de los mismos. Actualmente, la presencia de nitrato en las aguas continúa siendo elevada (Álvarez-Cobelas *et al.*, 2007), pese a la regulación de la aplicación de fertilizantes nitrogenados anteriormente mencionada y al trabajo de concienciación realizado por los servicios de asesoramiento de diferentes organismos (Consejería de Agricultura: Servicio Integral de Asesoramiento al Regante, SIAR; Instituto Técnico Provincial de Albacete: Servicio de Asesoramiento de la Fertilización, SAF; Servicio de Asesoramiento de Riegos, SAR; y Servicio de Ensayos de Cultivos).

A pesar de que la contaminación por nitrógeno (nitratos) es un problema en el Campo de Montiel, hasta ahora se han realizado muy pocos estudios orientados a establecer su dinámica. Piña-Ochoa (2007) calculó los flujos de las diversas formas particuladas y disueltas del nitrógeno mediante el balance de masas en la laguna Colgada, estimando la tasa de sedimentación de nitrógeno en la laguna y tasando el proceso de desnitrificación

en la misma. Álvarez-Cobelas *et al.* (2006) analizaron las interacciones entre la precipitación, el nivel del agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel, la descarga en los ecosistemas lacustres del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera y sus efectos sobre diversas variables limnológicas como la transparencia, conductividad eléctrica, N y P total y biomasa bacteriana y fitoplancton. Álvarez-Cobelas *et al.* (2010) estudiaron la exportación de nutrientes en los ríos presentes en la cuenca del Alto Guadiana, entre ellos el nitrógeno, en relación a diversas variables como la precipitación, escorrentía, tamaño de la cuenca, pendiente, litología, tipo de suelo, usos del suelo, etc.

Por otra parte, el Dr. Álvarez Cobelas es el investigador principal del proyecto *Estudio integral de las aguas superficiales y subterráneas de la cuenca del Alto Guadiana en relación con el cambio global, con vistas a la restauración ambiental de sus ecosistemas acuáticos* (Convenio CHG-CSIC), todavía en curso, en el que se ha estudiado el estado hidroquímico y ecológico inicial de las aguas superficiales antes de que la degradación antrópica alterara su estado natural, los factores socioeconómicos que explican la evolución hidroquímica observada, la situación actual, el diseño de un plan de actuaciones iniciales de restauración ambiental y el análisis de posibles tendencias futuras. Actualmente, el Dr. Sánchez Carrillo lidera el proyecto *Biogeoquímica isotópica de nutrientes aplicada al metabolismo de lagos* (BIOMET, Plan Nacional I+D, CGL2009-10408), que abordará el enriquecimiento de un ecosistema acuático con isótopos estables para trazar las rutas biogeoquímicas y metabólicas del C y del N en el Parque Natural de las Lagunas de Ruidera.

De acuerdo con la Directiva Europea 2000/60/CE Marco del Agua, la Confederación Hidrográfica del Guadiana publicó el Plan Especial del Alto Guadiana (PEAG), que entró en vigor el 25/01/2008, en el que se analiza la situación y las presiones e impactos a los que está sometida la cuenca, y propugna el mantenimiento de la viabilidad social y económica de los usos del agua. El objetivo principal es sugerir un uso sostenible de los acuíferos de la cuenca alta del Guadiana, que permita alcanzar el buen estado, cuantitativo y cualitativo, de las masas de agua subterráneas y superficiales. Dada la interacción entre ambos tipos de aguas, para alcanzar este objetivo es necesario promover el estudio hidroquímico conjunto a escala de cuenca de todos los elementos.

## III.2. ANTECEDENTES METODOLÓGICOS

El nitrógeno se ve afectado por una serie de transformaciones biogeoquímicas que forman parte de su ciclo global como la asimilación, la volatilización, la lixiviación, la amonificación, la nitrificación y la desnitrificación, entre otros (Capítulo II, Apartado II.3.1). Desde finales de los años setenta ha aumentado el interés en el estudio de estos procesos biogeoquímicos y otros procesos hidroggeoquímicos, debido especialmente a las alteraciones que producen las actividades antropogénicas en el ciclo del nitrógeno (Vitousek *et al.*, 1997; Galloway *et al.*, 2003), por lo que se han desarrollado numerosas metodologías para valorarlos y cuantificarlos. Estas metodologías presentan ventajas e inconvenientes, como se describe a continuación.

### III.2.1. Modelización de la lixiviación de nitrógeno desde el suelo hacia la zona saturada

La lixiviación de nitrógeno desde las capas edáficas del suelo depende de una combinación de factores que caracterizan y delimitan el proceso: las diversas prácticas agrícolas llevadas a cabo en el área de estudio, las entradas totales de nitrógeno al sistema, los procesos biogeoquímicos a los que se ve sometido el nitrógeno en el suelo, las características físico-químicas y litológicas del suelo, la recarga de agua subterránea, la profundidad del nivel freático o incluso las características climáticas de la zona (Almasri, 2007).

Existen diversos métodos para tasar la lixiviación de nitrógeno en los suelos (Webster *et al.*, 1993; Cherry *et al.*, 2008). El más común es el empleo de lisímetros que recogen el agua de drenaje de un determinado volumen de suelo. Se deben ubicar en sitios de muestreo representativos, bajo diferentes tipos de cultivo y con una distribución espacial representativa. Debido a que se necesita la instalación y mantenimiento de varios lisímetros y la recogida y análisis de un volumen muy elevado de muestras, en numerosas ocasiones es una tarea logística y económicamente inviable, como es el caso de este estudio. Otro método más barato y sencillo es el empleo de cápsulas de cerámica porosas situadas bajo la zona de raíces del suelo para medir la concentración de nitrato en el agua recogida y, posteriormente, estimar la tasa de lixiviación del mismo. El

análisis químico de diversas muestras de suelo recogidas puede aportar una medida de la cantidad de nitrato que podría potencialmente lixiviarse hacia capas más profundas, pero tampoco facilita una tasación del proceso, la cual es estimada posteriormente a partir de fórmulas matemáticas. La ventaja de estos métodos es su relativa sencillez.

Otro método de estimación de la tasa de lixiviación de nitrógeno es la modelización del balance de nitrógeno en el suelo. Existen diversos modelos que han sido desarrollados durante las últimas décadas: RISK-N (Gusman & Mariño, 1999); ANIMO, Agricultural Nitrogen MOdel (Rijtema & Kroes, 1991); DAISY (Hansen *et al.*, 1991); CANDY, Carbon And Nitrogen DYnamics (Franko *et al.*, 1995); CENTURY (Parton *et al.*, 1988); NCSOIL (Molina *et al.*, 1982); ITE (Thornley & Verberne, 1989); WHNSIM (Huwe & Van der Ploeg, 1991); NLEAP (Shaffer *et al.*, 1991); SWAT (Arnold *et al.*, 1998). De forma general, todos los modelos tienen en cuenta el balance de agua en el suelo, las propiedades del mismo y la dinámica del nitrógeno, incluyendo los procesos biogeoquímicos en los que se ve involucrado. Los modelos más simples requieren un menor número de datos de entrada, pero solamente aportan un dato global aproximado de la lixiviación de nitrógeno a escala de cuenca. Los modelos más complejos aportan datos mucho más realistas, dado que suelen incorporar un Sistema de Información Geográfica (GIS) para simular la variabilidad espacial y temporal de la lixiviación de nitrato. Todos estos modelos se utilizan principalmente para predecir la tasa de lixiviación de nitrógeno hacia el agua subterránea bajo diferentes escenarios de gestión, aunque el cálculo de las tasas de desnitrificación en el suelo es otra de las finalidades más comunes de los mismos (Heinen, 2006).

Cuando se necesita calcular la tasa de lixiviación de nitrógeno como dato de entrada para la realización de un modelo de transporte de solutos en el agua subterránea, un método muy común es el ajuste de los valores de lixiviación de nitrógeno (nitrato) que explican las curvas de concentración de nitrato en los puntos de observación. Esta lixiviación se calcula a partir de las tasas de aplicación de fertilizantes por cultivo, la superficie de cada cultivo en la zona de estudio y el valor de la recarga. Este último método es el que se ha utilizado en esta Tesis Doctoral, tal y como se describe en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.5.



### **III.2.2. Modelización del flujo y el transporte de nitratos del agua subterránea**

La modelización de acuíferos kársticos presenta dificultades teóricas y prácticas, dado que muchas veces se desconoce la variación de la permeabilidad con la profundidad, la interconexión existente entre fracturas y conductos, su tamaño y localización (Capítulo II, Figura 2.1). Todo ello hace que la modelización de un acuífero kárstico sea una tarea ardua y complicada.

#### **III.2.2.1. Modelización del flujo**

En la década de los años 80, el estudio de manantiales supuso una herramienta muy útil para identificar el comportamiento del flujo en acuíferos kársticos. Se desarrollaron los modelos analíticos conceptuales, basados en expresiones matemáticas para la simulación de la respuesta de descarga de manantiales. Estos modelos presentan un enfoque global, en el que las condiciones hidrogeológicas son sencillas, integradas en un desarrollo matemático simplificado. Se usan las siguientes técnicas:

- i. Análisis de recesión de manantiales: estudian un único evento de precipitación para estimar el volumen de recursos del agua subterránea, cambios en el almacenamiento e identificación de diferentes regímenes de flujo, utilizando únicamente datos de descarga (Atkinson, 1977; Dreiss, 1989a).
- ii. Análisis de series temporales: identificación de funciones de Kernel o funciones de transferencia estimando la relación entre la precipitación (función de entrada) y la descarga de manantiales (función de salida), mediante técnicas de convolución, deconvolución, autoregresión, correlación y análisis de espectros de frecuencia o series de Fourier (Mangin, 1984; Dreiss, 1989b).
- iii. Estudio de trazadores: estimación de las conexiones de flujo en conductos y galerías, que permite conocer los parámetros hidráulicos del flujo como el tiempo de residencia del agua, la velocidad del flujo, la dispersión longitudinal y los números de Peclet, Reynolds y Froude (Thraikill *et al.*, 1991; Field & Nash, 1997).

Posteriormente, se desarrollaron los modelos numéricos cuantitativos, que engloban tanto los modelos de parámetros agrupados como los de parámetros distribuidos. En este tipo de modelizaciones ya no se da una mera descripción cualitativa de lo que está ocurriendo, sino que se intenta evaluar y valorar cada parámetro hidrogeológico involucrado en la modelización del flujo subterráneo. Los modelos de parámetros agrupados son los denominados *modelos de caja negra (Black-box approach)*. El acuífero se modeliza como un medio poroso equivalente, definido por un único “saco” o como grandes áreas intercomunicadas por conductos o tuberías (Estrela & Sauquillo, 1997; Scanlon *et al.*, 2003). La ausencia de variabilidad espacial implica que el modelo sea muy simple, formado por un número pequeño de celdas, para el que únicamente son imprescindibles datos de recarga (precipitación) y de descarga (caudal de drenaje de un manantial).

Además, este tipo de modelos ha sido reproducido en laboratorio, donde el acuífero se representa como varias cajas llenas de agua, interconectadas por tuberías que simulan los canales o conductos de transferencia existentes (modelos de caja de agua o *water-box approach*). De esta forma, se interpreta el impulso de respuesta de un acuífero kárstico ante un evento tormentoso de intensidad determinada (Guangzhong *et al.*, 1988; Halihan & Wicks, 1998).

Por otra parte, los modelos de parámetros distribuidos se empezaron a desarrollar a finales de los años ochenta e inicios de los noventa y en ellos el acuífero se modeliza como un medio poroso equivalente y, como novedad, consideran la distribución espacial de las variables. Estos modelos pueden estar basados en:

- i. *Diferencias finitas*: el medio continuo se discretiza en una serie de celdas rectangulares con un tamaño determinado, identificadas a partir de filas y columnas que definen una malla. A cada celda se le asigna un valor diferente para cada parámetro hidráulico, a partir de los que se resuelve la ecuación del flujo mediante diferencias entre las derivadas parciales de nodos adyacentes. El modelo digital más usado que emplea este tipo de código es el MODFLOW, distribuido por el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS). Otros códigos que emplean este tipo de modelización son NEWSAM (Marsily *et al.*, 1978), VS2DT (Lappala *et al.*, 1987) y DCM3D (Updegraff & Lee, 1991).

- ii. *Elementos finitos*: la ecuación del flujo se calcula únicamente en unos puntos determinados denominados nodos, elegidos de forma predeterminada, que crean una malla de puntos de geometría irregular, aunque generalmente triangular. El código digital más común que utiliza este tipo de modelo es FEFLOW (Diersch, 2006), capaz de simular flujos saturados variables, aunque existen otros menos utilizados como son FEMWATER (Lin *et al.*, 1997), FE3DGW (Gupta *et al.*, 1979), AQUIFEM (Wilson *et al.*, 1979) y MODFE (Cooley, 1992). El inconveniente que presentan este tipo de códigos es la dificultad de entrada de los datos, además de ser menos accesibles y más costosos.

Ambos tipos utilizan diferentes métodos de modelización que usan distintas ecuaciones diferenciales para describir el flujo y el transporte de solutos, tanto en la matriz de baja permeabilidad como en la red de fracturación y en los conductos kársticos de alta permeabilidad. Dependiendo del desarrollo kárstico que presente el acuífero a modelizar, será necesaria la elección de un tipo de modelización u otro:

El método del único medio poroso continuo equivalente (*single continuum equivalent porous media*) se emplea en acuíferos kársticos poco desarrollados, que presentan un flujo subterráneo predominante de tipo difuso o laminar. Se asigna un valor medio de permeabilidad a todas las celdas del modelo, asumiendo que no existen contrastes bruscos entre celdas adyacentes (Pruess *et al.*, 1986; Teutsch, 1988). Este valor de conductividad hidráulica se calibra utilizando el método del “ensayo y error” o el método “inverso”, ajustando los niveles piezométricos observados y los calculados por el modelo. Este tipo de modelos simula muy bien el flujo regional de agua subterránea de un acuífero, por lo que resultan útiles para el desarrollo de herramientas de gestión de los usos de agua, ya que son capaces de simular el impacto de los bombeos en el nivel del agua o el efecto sobre éste de un periodo prolongado de sequía. El único inconveniente que presenta es que esta modelización es inadecuada para simular el flujo de un acuífero altamente karstificado o de aquellos acuíferos en los que, aunque la red de conductos no esté muy desarrollada, ésta ejerza un control en el movimiento del flujo subterráneo.

El método del doble medio poroso continuo equivalente (*double continuum equivalent porous media*) se utiliza en acuíferos altamente karstificados, cuando un único medio

poroso no es adecuado para realizar la modelización. Un medio continuo sería el representado por aquellas zonas del acuífero moderadamente karstificadas, caracterizadas por un flujo difuso, baja conductividad hidráulica y alto almacenamiento. El otro medio continuo está representado por las zonas del acuífero más karstificadas, caracterizadas por un tipo de flujo semejante al turbulento, con elevada conductividad hidráulica y bajo almacenamiento (Teutsch, 1993; Scanlon *et al.*, 2003). De esta forma, las fracturas y la matriz rocosa se simulan de forma independiente, con una ecuación de flujo distinta para cada una, asumiendo un tipo de flujo laminar para ambos medios. Los flujos preferenciales se simulan con una elevada conductividad hidráulica con respecto a la matriz, superior en algunos casos a ocho órdenes de magnitud de diferencia. El intercambio de flujo entre ambos medios continuos se describe mediante ecuaciones con coeficientes de intercambio y está controlado por las diferencias locales de potencial.

Otro tipo de modelización consiste en la simulación de una red de fracturas o conductos discretos que contempla únicamente la modelización del flujo turbulento dentro de la red de fracturación o la red de conductos, sin considerar las características de la matriz, a la que se considera impermeable (Kovács, 2003). Requiere información detallada de la localización, geometría, orientación, apertura, conectividad, densidad y propiedades hidráulicas de cada fractura o de cada conducto (modelos determinísticos). Ante la ausencia de datos, se usan las propiedades estadísticas de las fracturas o conductos (modelos estocásticos o aleatorios). La gran cantidad de datos de entrada que se requieren limita su utilización a la modelización de sistemas locales, ya que, desde un punto de vista práctico y económico, es inviable utilizarlo a escala regional.

También existe la modelización de drenes a lo largo de flujos preferenciales, en la que los flujos preferenciales se simulan mediante una secuencia de celdas adyacentes consecutivas a las que se les asigna la propiedad de drenes del código de diferencias finitas MODFLOW. En superficie, estos flujos preferenciales coinciden con lineamientos, fracturas o hundimientos. El modelo se calibra ajustando inicialmente las elevaciones de los drenes y, posteriormente, mediante el ajuste de la conductividad hidráulica, que se asume uniforme en todo el modelo (Quinn *et al.*, 2006).

El método de triple porosidad (*triple porosity model*) se utiliza cuando se conoce la existencia de una red de conductos de alta permeabilidad dentro del acuífero. La clave

para modelizar el agua subterránea en este tipo de acuíferos kársticos consiste en encontrar la forma de acoplar el flujo no lineal en conductos y galerías al flujo lineal de la matriz. El método de triple porosidad está basado en el concepto de conductividad hidráulica equivalente (Equivalent Hydraulic Conductivity) (Cheng & Chen, 2005), en el que a los conductos se les asigna una conductividad hidráulica distinta dependiendo de la velocidad del flujo, calculada a partir del diámetro interno de los conductos, la densidad, la viscosidad y el factor de fricción (número de Reynolds), etc. Se suele utilizar en acuíferos que presentan suficientes formas kársticas en superficie a partir de las cuales se pueda intuir la existencia de una red de conductos de disolución en profundidad. Los test de trazadores desde las dolinas o sumideros hasta el manantial, la monitorización de descargas del manantial o el estudio de las variables hidroquímicas son útiles para corroborar la existencia de conductos de disolución o galerías subterráneas.

El Servicio Geológico de los Estados Unidos ha desarrollado recientemente el código MODFLOW-CFP (Conduit Flow Process, Shoemaker *et al.*, 2008) para MODFLOW-2005, el cual permite la modelización conjunta de ambos tipos de flujo, laminar y turbulento. Este código simula el flujo laminar de la matriz porosa y el flujo turbulento no darciano de la red de conductos o fracturas, no considerado tradicionalmente en los códigos de flujo de agua subterránea. Opera de tres modos diferentes: (1) adaptando la ecuación del flujo tradicional del agua subterránea con las formulaciones para una red discreta de tuberías cilíndricas; (2) insertando una capa de flujo de alta conductividad hidráulica que puede cambiar de flujo laminar a turbulento; (3) combinando las dos anteriores. El modo (1) es muy similar al código CAVE (Carbonate Aquifer Void Evolution) desarrollado por Clemens *et al.* (1996), que ya funcionaba con MODFLOW y que ha sido extraído y modificado para trabajar con MODFLOW-2005 y crear parcialmente el código CFP.

Aunque en la última década se ha avanzado bastante en el desarrollo de métodos para modelizar el flujo de agua subterránea de un acuífero kárstico, aún hoy continúa siendo una tarea bastante compleja, dado que habitualmente no se dispone de la cantidad de datos necesarios ni se conocen con tanto detalle las características geológicas e hidrogeológicas y el desarrollo kárstico de los acuíferos.

En esta Tesis Doctoral, se ha utilizado el código MODFLOW para modelizar el flujo del agua subterránea, mediante el método del doble medio poroso equivalente, tal y como se describe en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.. A pesar de que el acuífero del Campo de Montiel se ha considerado siempre como de bajo desarrollo kárstico, se sabe de la existencia de canales o conductos de disolución (CEDEX, 1997, 2008) que afectan sobre todo a la cabecera del sistema lagunar (área modelizada en este trabajo). La falta de datos sobre la ubicación de los canales o conductos de disolución, longitud, anchura, parámetros hidráulicos, interconectividad, etc. hace que se haya considerado dicho código como el más apropiado para modelizar el flujo en el acuífero, frente a otros códigos más apropiados para acuíferos kársticos, pero con mayores exigencias en los datos de entrada.

#### **III.2.2.2. Modelización del transporte de nitrato**

Dentro de la modelización de parámetros distribuidos, dependiendo del tipo de discretización del medio (elementos o diferencias finitas) y el método que se haya elegido para simular el flujo en el agua subterránea, existen una serie de códigos desarrollados para modelizar el transporte de contaminantes.

Los códigos más utilizados que utilizan el modelo de flujo basado en las diferencias finitas son:

- i. MT3D (Zheng, 1990): es un código de modelización de transporte de solutos tridimensional en medios porosos equivalentes, capaz de simular advección, dispersión, reacciones químicas de los contaminantes como decaimiento de primer orden y tipos de sorción lineal y no lineal.
- ii. MT3DMS (Zheng & Wang, 1999): es una actualización del código MT3D con el cual se puede simular el transporte múltiple tridimensional de diferentes especies de forma simultánea. Al igual que la versión anterior, simula los procesos de advección, adsorción, dispersión y diversas reacciones químicas y biológicas de los contaminantes disueltos en el agua subterránea.

- iii. MT3D99 (Zheng, 1999): es la nueva versión de este tipo de códigos e incluye nuevas actualizaciones incorporadas que incrementan su funcionalidad con respecto a los códigos MT3D y MT3DMS. Los tres códigos pueden utilizar la salida de datos de los niveles piezométricos calculados por cualquier código que simule el flujo lineal subterráneo, incluido MODFLOW.
- iv. Otros códigos que también utilizan el modelo de discretización de diferencias finitas son VS2DT (Lappala *et al.*, 1987), NEWSAM (Marsily *et al.*, 1978) y RT3D (Clement *et al.*, 1998).

Una de las novedades que presenta el código MT3D99 es que permite una mejor estimación de la transferencia de masa en medios fracturados o muy heterogéneos. El medio poroso se divide en un medio móvil, donde predomina el transporte advectivo, y un medio inmóvil, donde predomina el proceso de difusión, muy útil para simular medios de doble porosidad como los kársticos. Para la modelización del transporte de masas únicamente en una fractura concreta o en una red de fracturas en medios no saturados en los que el flujo no es lineal, se utiliza el código TRACR3D (Travis, 1984). El código que permite ambos tipos de modelización en una red de fracturas discretas de doble porosidad es SWIFT (Reeves *et al.*, 1986).

Por otra parte, los códigos más utilizados que utilizan el modelo de flujo basado en los elementos finitos son:

- i. FEFLOW (Diersch, 2006): simula el transporte reactivo de múltiples especies de forma simultánea, además de la densidad de fluidos variables y el transporte calórico.
- ii. FEMWATER (Lin *et al.*, 1997): al igual que el anterior simula procesos de advección, dispersión, difusión, adsorción, decaimiento, degradación a través de fases líquidas y sólidas y fuentes y sumideros de contaminantes.

Para la modelización de medios fracturados simulando el transporte de solutos en una red de fracturas discretas o en una única fractura concreta son especialmente útiles los códigos FEFLOW, FRAC3DVS (Therrien *et al.*, 1994) y FRACTRAN (Sudicky &

McLaren, 1992) entre otros. El código STAFF3D, Solute Transport And Fracture Flow in three Dimensions (Huyakorn *et al.*, 1992), se utiliza tanto para la modelización de una red de fracturas discretas como en un doble medio poroso. La desventaja principal de todos estos códigos es el elevado número de datos de entrada para realizar la modelización, tanto estructurales (geometría, localización y comportamiento hidráulico de las fracturas) como de transporte de solutos (coeficientes de dispersión, tipo de advección, etc.), gran parte de los cuales son difíciles de obtener.

Dado que el código MODFLOW ha sido elegido como el más idóneo para la modelización del flujo subterráneo (Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.), era necesario elegir un código de transporte de masas que fuera capaz de leer los archivos de salida de datos del modelo de flujo. Entre los tres códigos posibles (MT3D, MT3DMS, MT3D99), se ha elegido el MT3D, ya que solamente se necesitaba la modelización del transporte de una sola variable (nitrato), tal y como se describe en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.4.

#### **III.2.3. Modelización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas**

La modelización hidrogeoquímica se describe como la aplicación de los procesos hidrogeoquímicos (interacción roca-agua) a la interpretación del funcionamiento de los sistemas hidrogeoquímicos. El objetivo principal de la modelización hidrogeoquímica es determinar las reacciones químicas que se están produciendo en un sistema y las condiciones en las que se producen, además del grado de importancia e influencia de las mismas, para predecir variaciones en el quimismo del agua. Existen dos tipos de planteamientos de la modelización hidrogeoquímica:

- i. Modelización Directa (Forward Modelling): predice la composición química de un agua en un punto final, partiendo de datos conocidos como la composición química de un punto inicial y de las diferentes reacciones químicas que tienen lugar entre ambos puntos.
- ii. Modelización Inversa (Inverse Modelling): partiendo de un conjunto de reacciones plausibles que pueden darse en el sistema, predice el balance de masa



neto para cada reacción que tiene lugar entre dos puntos situados en la misma línea de flujo de composición conocida.

La modelización directa es útil para valorar cómo variará la composición hidroquímica del agua como respuesta a la interacción de ciertos procesos naturales o antropogénicos. Se necesita la realización de cálculos previos de especiación-solubilidad, en los que se calculan la fuerza iónica del agua, las actividades de los iones libres y sus coeficientes de actividad y los índices de saturación de las especies minerales. Posteriormente, se plantea el problema, considerando una modelización de pautas de reacción o de transporte reactivo. El modelo de pautas de reacción utiliza los principios de la termodinámica de procesos irreversibles y es capaz de simular reacciones de especiación, óxido-reducción, intercambio iónico, adsorción, disolución/exolución de gases, fraccionamiento de isótopos estables, etc. Es útil para calcular la composición química final de un agua como resultado de su interacción con la litología que atraviesa, sometida a un aumento de la temperatura o afectada por procesos de evaporación o mezcla de aguas. El modelo de transporte reactivo combina la hidrogeoquímica de las reacciones utilizadas en los cálculos de pautas de reacción con los modelos de flujo y transporte de solutos usados en hidrogeología. Incorpora planteamientos cinéticos para simular procesos de advección, dispersión y difusión, para los que se necesita conocer las propiedades hidráulicas del acuífero. Simula reacciones químicas distribuidas espacial y temporalmente.

La modelización inversa predice las reacciones químicas que se producen a lo largo de una línea de flujo, partiendo de las composiciones químicas conocidas de un punto inicial y otro final. Se necesita también la realización de cálculos previos de especiación-solubilidad y cálculos de balance de masas entre los dos puntos utilizados en la modelización. Es capaz de: (1) cuantificar los procesos hidrogeoquímicos que han tenido lugar entre los dos puntos situados en la misma línea de flujo; (2) realizar cálculos de modelizaciones de mezcla de aguas; y (3) permite tener en cuenta procesos como la dilución o la evaporación.

El código más utilizado para la realización de los cálculos de especiación-solubilidad es WATEQ (Truesdell & Jones, 1974) y para la modelización directa e inversa BALANCE (Parkhurst *et al.*, 1982), actualmente casi en desuso, NETPATH (Modeling NET

geochemical reactions along a flow-PATH) (Plummer *et al.*, 1994) y PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999). Todos ellos son de dominio público y han sido desarrollados por el USGS. El código NETPATH sólo es capaz de realizar modelizaciones de tipo inverso. Cuantifica los procesos hidrogeoquímicos introducidos por el usuario, pero no tiene en cuenta las restricciones termodinámicas, por lo que se precisa la validación de los resultados. Además, no permite introducir rangos de incertidumbre. Una de las ventajas que presenta es que permite la modelización del fraccionamiento isotópico. Uno de los avances adquiridos con el código PHREEQC es que puede realizar modelizaciones tanto directas como inversas. Además, calcula todos los conjuntos de reacciones posibles teniendo en cuenta las restricciones termodinámicas mediante la utilización del código WATEQ que lleva incorporado, y permite introducir rangos de incertidumbre de los datos (errores analíticos). Sin embargo, requiere de un conocimiento elevado del modelo hidrogeoquímico conceptual y no permite la modelización del fraccionamiento isotópico. Ambos códigos presentan múltiples resultados plausibles, por lo que es el criterio del propio usuario el que debe eliminar los resultados no válidos. Además, ambos calculan valores de transferencia de masas netos, por lo que no tienen en cuenta que las reacciones puedan invertir su sentido en ciertos momentos a lo largo de la línea de flujo.

Dado que el tipo de modelización que se aborda en esta Tesis Doctoral es de tipo inverso, se consideró conveniente la utilización del código NETPATH, pues su manejo resulta sencillo e intuitivo, usando el código WATEQ para los cálculos de especiación-solubilidad, tal y como se describe en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.1.

#### **III.2.4. Origen del nitrato y estudio de la desnitrificación**

A pesar de la existencia de múltiples enfoques para abordar el estudio del origen de la contaminación por nitratos y de los procesos de desnitrificación, aún se sigue conociendo muy poco sobre ello en las aguas subterráneas y muy pocos estudios de contaminación por nitratos se han llevado a cabo en terrenos kársticos (Panno *et al.*, 2001; Einsiedl *et al.*, 2005; Einsiedl & Mayer, 2006; Liu *et al.*, 2006). Estos autores indican la fuente contaminante de nitrato e identifican la existencia del proceso de

desnitrificación, pero muy pocos aportan una tasa de desnitrificación en el agua subterránea de este tipo de acuíferos.

#### III.2.4.1. Origen del nitrato

El estudio de los isótopos estables del  $\text{NO}_3^-$  es una herramienta útil para identificar las fuentes de la contaminación por nitratos en ecosistemas acuáticos. La composición isotópica del nitrógeno ( $\delta^{15}\text{N}$ ) se utilizó inicialmente para distinguir la procedencia del nitrato (Gormly & Spalding, 1979; Koba *et al.*, 1997; Choi *et al.*, 2002; Choi *et al.*, 2003; Kellman & Hillaire-Marcel, 2003; Curt *et al.*, 2004; Choi *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2007), pero el nitrógeno orgánico del suelo, el nitrato de deposición atmosférica y los fertilizantes sintéticos tienen composiciones isotópicas de nitrógeno presente en el nitrato muy similares, por lo que no se pueden distinguir usando exclusivamente el  $\delta^{15}\text{N}$ . El estudio de la firma isotópica del  $\delta^{15}\text{N}$  y del  $\delta^{18}\text{O}$  presente en el nitrato resuelve este problema, dado que varía dependiendo de la fuente contaminante (Aravena *et al.*, 1993; Singleton *et al.*, 2005).

Los procesos de fraccionamiento isotópico implicados en las transformaciones del N (Capítulo II, Apartado II.3.2.1.), principalmente en las áreas agrícolas, pueden enmascarar en ciertos casos la identificación de la fuente contaminante de  $\text{NO}_3^-$ . El uso combinado de los isótopos del N con otro trazador complementario como el  $^{11}\text{B}$ , bioquímicamente inerte y presente tanto en aguas superficiales como subterráneas, facilita la identificación del origen de la contaminación, ya que el  $^{11}\text{B}$  presenta una relación isotópica diferente para cada fuente del  $\text{NO}_3^-$  (Bassett *et al.*, 1995; Komor, 1997; Widory *et al.*, 2005; Xue *et al.*, 2009). Sin embargo, la mejor opción es el análisis de los isótopos del N y B junto a las relaciones isotópicas del estroncio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) para asegurar la correcta identificación de la fuente contaminante (Widory *et al.*, 2004).

#### III.2.4.2. Estudio de la desnitrificación

Entre todos los procesos biogeoquímicos que forman parte del ciclo del nitrógeno, el que despierta mayor interés es la desnitrificación, ya que es el único proceso natural

capaz de eliminar el  $\text{Nr}$  transformándolo en  $\text{N}_2$  gaseoso. A pesar de que los primeros estudios de desnitrificación en ecosistemas acuáticos comenzaron a mediados de los años setenta, aún hoy continúa siendo muy difícil de medir.

Entre los métodos para identificar el proceso de desnitrificación en las aguas superficiales y subterráneas se incluyen el análisis de los isótopos estables del  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del  $\text{NO}_3^-$  (Singleton *et al.*, 2005), el método del  $\text{NO}_3:\text{Cl}$  (Koba *et al.*, 1997) y el estudio de las especies resultantes como producto de las reacciones redox, como el incremento del  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y pH, y la disminución de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{O}_2$  y carbono orgánico disuelto, a lo largo de la misma línea de flujo. Actualmente, se utiliza un enfoque multisotópico para identificar qué tipo de desnitrificación (autótrofa o heterótrofa) se está produciendo, analizando en las muestras de agua todos los isótopos involucrados en el proceso de desnitrificación, como son el  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  (Strebel *et al.*, 1990). Este enfoque ha resultado útil para demostrar que el principal proceso de eliminación de nitrato es la desnitrificación a partir de la oxidación de piritita en un acuífero de la región de Osona en Barcelona (Vitória *et al.*, 2008; Otero *et al.*, 2009) y en un acuífero heterogéneo poroso al sur de Alemania (Schwientek *et al.*, 2008). Incluso, se ha usado para demostrar la existencia de ambos tipos de desnitrificación en un acuífero carbonático en Ontario, Canadá (Aravena & Robertson, 1998) y en la cuenca Coët-Dan en Bretaña, Francia (Pauwels *et al.*, 2000). Sin embargo, los métodos mencionados anteriormente no permiten la cuantificación del proceso.

Para cuantificar el proceso de desnitrificación, Groffman *et al.* (2006) describieron los diferentes enfoques metodológicos desarrollados, aunque todos presentan ventajas e inconvenientes: los gradientes *in situ* de  $\text{N}_2$  y  $\text{NO}_3^-$ , la adición de  $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$  marcado midiendo la producción de  $^{15}\text{N}\text{-N}_2$  marcado, el uso de trazadores de  $^{15}\text{N}$  marcado, la medida directa de  $\text{N}_2$ , el método de inhibición del acetileno, las relaciones de  $\text{N}_2/\text{Ar}$  o de  $\text{N}_2/\text{Ne}$ , la técnica de pares isotópicos (IPT) y los métodos del balance de masas.

Las medidas directas de producción de  $\text{N}_2$  tienen la desventaja de que se requieren análisis muy precisos, dada la producción tan baja de  $\text{N}_2$  por desnitrificación comparado con el nivel de fondo de  $\text{N}_2$  atmosférico que podría contaminar la muestra. El método de inhibición del acetileno bloquea la reducción de  $\text{N}_2\text{O}$  a  $\text{N}_2$ , aunque no funciona muy bien a concentraciones bajas de  $\text{NO}_3^-$  o en presencia de concentraciones significativas

de sulfitos. Los avances en la precisión de los cromatógrafos de gases hacen de esta técnica una buena opción. Sin embargo, tiene el inconveniente de que infraestima las medidas de desnitrificación, ya que inhibe el proceso de nitrificación, por lo que esta técnica se encuentra actualmente en desuso.

En el agua subterránea, los gradientes naturales de un trazador de  $^{15}\text{N}$  marcado, mediante inyección y seguimiento de su evolución a lo largo de una línea de flujo, es una metodología óptima para cuantificar diferentes procesos, entre ellos la desnitrificación (Groffman *et al.*, 2006). Sin embargo, esta técnica requiere de una presencia permanente en el campo, ya que desde la inyección del trazador hasta su llegada al punto de recogida de muestras pueden pasar días o meses, dependiendo de la hidrogeología del acuífero que determina el tiempo de tránsito. Además, para que la medida fuera representativa, sería necesario repetir el experimento en diferentes líneas de flujo, ya que en los acuíferos hay lugares más favorables para la desnitrificación (*hotspots*) (McClain *et al.*, 2003; Vidon *et al.*, 2010; Iqbal & Hiscock, 2011).

Otras técnicas también presentan inconvenientes: medidas directas de  $\text{N}_2$ , combinadas o no con métodos isotópicos de  $^{15}\text{N}$  usando una membrana acoplada a un espectrómetro de masas (MIMS) (Eschenbach *et al.*, 2009) para cuantificar la desnitrificación *in situ*; o la recogida de *cores* con material representativo del acuífero y su posterior incubación en el laboratorio. La aplicación de estas técnicas mencionadas necesita de la realización de varios experimentos, con un número elevado de muestras que tengan en consideración la variabilidad espacial y temporal en un acuífero no homogéneo, por lo que pueden ser logística, temporal y económicamente inviables.

El estudio de la desnitrificación llevado a cabo en esta Tesis Doctoral en el acuífero del Campo de Montiel, se ha realizado mediante múltiples enfoques, tanto cualitativos, usando los isótopos estables del  $\text{NO}_3^-$  y el método del  $\text{NO}_3:\text{Cl}$ , como cuantitativos, utilizando los gradientes de  $\text{NO}_3^-$ , tanto *in situ* entre dos puntos situados a lo largo de la misma línea de flujo, como a través de incubaciones de muestras de agua subterránea en el laboratorio. La conveniencia del uso de este tipo de metodologías se detalla a continuación.

El análisis de las relaciones isotópicas de los isótopos estables del nitrato, no sólo aporta información sobre el origen de la fuente contaminante sino también sobre los posibles procesos de fraccionamiento isotópico que puedan afectar a la composición isotópica del nitrato (nitrificación, desnitrificación, dilución, etc.) tanto en acuíferos (Aravena & Robertson, 1998; Singleton *et al.*, 2007; Green *et al.*, 2008) como en zonas de descarga próximas a los ríos (Cey *et al.*, 1999; Mengis *et al.*, 1999; Clement *et al.*, 2003). Dado que las bacterias eliminan el nitrato más ligero, el nitrato residual queda enriquecido en  $\delta^{15}\text{N}$  y en  $\delta^{18}\text{O}$  por fraccionamiento isotópico, con factores de enriquecimiento comprendidos entre 1.3 (Fukada *et al.*, 2003) y 2.1 (Böttcher *et al.*, 1990).

Otro enfoque para abordar el estudio de la contaminación por nitratos es el uso del método  $\text{NO}_3:\text{Cl}$ . El cloruro es microbiológica, física y químicamente inerte y actúa como un trazador conservativo, por lo que este método aporta más evidencias de las fuentes contaminantes de nitrato. Liu *et al.* (2006) descubrieron procesos de mezcla entre distintas fuentes de contaminación de nitrato (agrícolas y aguas residuales) en un acuífero kárstico en Guiyang (China) usando la relación entre el  $\text{Cl}^-$  y las relaciones molares del  $\text{NO}_3:\text{Cl}$ . Además, este método permite la identificación de los procesos involucrados en las transformaciones del nitrógeno. Koba *et al.* (1997) usaron las relaciones  $\text{NO}_3:\text{Cl}$  combinadas con los isótopos estables del  $\text{NO}_3^-$  para distinguir los procesos de nitrificación, desnitrificación y mezcla en un perfil vertical de un ecosistema forestal (incluyendo el agua subterránea).

Desde un punto de vista cuantitativo, el estudio de los gradientes de  $\text{NO}_3^-$ , usando los tiempos de tránsito estimados con un modelo numérico (MODFLOW) (Capítulo X, Apartado X.2.2), permite la valoración de la importancia del proceso de desnitrificación entre dos puntos situados aguas arriba y aguas abajo en la misma línea de flujo. Este método es más rápido, fácil y asequible que otros y aporta resultados similares a las técnicas de medida de la desnitrificación *in situ* (Tesoriero *et al.*, 2000). Mientras que no exista otra fuente o sumidero de nitrato entre ambos puntos, se pueden obtener tasas de desnitrificación calculando la diferencia de la concentración de nitrato y estimando el tiempo de tránsito entre ambos puntos mediante trazadores ambientales o datos de velocidad del flujo.

Por otra parte, se recogieron muestras de agua subterránea incubándolas posteriormente en el laboratorio (Capítulo X, Apartado X.2.2). Smith *et al.* (1996) encontraron que se pueden obtener medidas de la desnitrificación muy dispares dependiendo de la metodología empleada; las tasas de desnitrificación que obtuvieron mediante la incubación de *cores* en el laboratorio fueron trece veces superiores a las calculadas con los gradientes *in situ* de un trazador de  $^{15}\text{N}$  previamente inyectado. Estos autores explican las diferencias porque en el agua subterránea el trazador está sujeto a las heterogeneidades que ocurren a lo largo de la línea de flujo, obteniéndose una medida integrada de la desnitrificación. La incubación de muestras en el laboratorio sobrestima la desnitrificación, ya que no tiene en cuenta dichas heterogeneidades.

Las técnicas empleadas en el estudio de la desnitrificación en aguas superficiales presentan problemas similares. El enriquecimiento *in situ* utilizando trazadores de  $^{15}\text{N}$  del agua de arroyos o lagunas, es inviable en muchas ocasiones debido al elevado coste del trazador cuando se manejan grandes volúmenes de agua. En la laguna Conceja, el estudio de la desnitrificación se ha llevado a cabo utilizando la técnica del IPT y el balance de masas.

La técnica del IPT fue desarrollada por Nielsen (1992) y tiene la ventaja de que mide la desnitrificación tanto del  $\text{NO}_3^-$  presente en la columna de agua como del  $\text{NO}_3^-$  formado por nitrificación en los sedimentos. Consiste en añadir  $^{15}\text{N}$ -  $\text{NO}_3^-$  marcado a la columna de agua, midiendo la producción de  $^{15}\text{N}$  marcado en el  $\text{N}_2$  producido. Las ventajas e inconvenientes que presenta son variados (Steingruber *et al.*, 2001), aunque los más destacados son que no tiene en cuenta el  $\text{N}_2\text{O}$  como producto final de la desnitrificación ni las posibles entradas subterráneas de  $\text{NO}_3^-$  al sistema. Pese a estos inconvenientes, ésta técnica ha sido aplicada en diferentes sistemas acuáticos, como ríos, lagos, embalses, estuarios y ecosistemas costeros, demostrando la fiabilidad y aplicabilidad del método (Steingruber *et al.*, 2001). La modificación de esta técnica añadiendo  $^{15}\text{N}$ - $\text{NH}_4^+$  marcado a la columna de agua (Master *et al.*, 2005) resuelve, en parte, estos problemas. Como en el caso de la medida de la desnitrificación en el agua subterránea, la técnica del IPT requiere de la toma de un número muy elevado de muestras, en diferentes zonas y momentos del año, para obtener una tasa de desnitrificación representativa de la laguna en su conjunto.

El método del balance de masas es adecuado para estimar la importancia del proceso de desnitrificación a escala regional a largo plazo. Sin embargo, presenta amplios rangos de incertidumbre cuando la escala temporal se basa en días o meses debido a la amplia variabilidad anual. Además, no aporta información de dónde se produce el proceso (columna de agua o sedimento), ni su variabilidad espacial. Este método se ha utilizado especialmente en el balance de nutrientes (N y/o P) en lagos, ya que genera una estimación del potencial de desnitrificación a escala de sistema (Jensen *et al.*, 1990; Saunders & Kalff, 2001a).

La técnica del IPT no considera la existencia de lugares y momentos más favorables (*hotspots* y *hotmoments*) del proceso de desnitrificación, que la técnica del balance de masas sí incluye, al considerar el sistema lagunar en su conjunto (Capítulo XI, Apartado XI.3.3) por lo que se pueden obtener diferentes resultados. Böhlke *et al.* (2009) llegaron a las mismas conclusiones aplicando hasta siete metodologías diferentes para estudiar la desnitrificación en el río Mississippi, con resultados muy dispares y difíciles de comparar debido a diferencias en la escala de observación y en las condiciones ambientales, lo que evidencia la heterogeneidad de los factores, tanto espaciales como temporales, que afectan a la desnitrificación. Newman *et al.* (2006) ya resaltaron el hecho de que la interacción entre las aguas superficiales y subterráneas en las zonas de descarga de los sistemas semiáridos muestra un alto grado de variabilidad espacial y temporal, especialmente en sus características biogeoquímicas, por lo que no es posible generalizar o caracterizar estas áreas como se haría de forma convencional. La misma problemática está asociada al estudio de la amonificación y la nitrificación tanto del agua superficial como de la subterránea, puesto que la metodología existente se basa en procedimientos similares a los empleados para el estudio de la desnitrificación (gradientes de  $\text{NH}_4^+$ , incubaciones de *cores* con inhibidores de la nitrificación *N-Serve*, adicción de trazadores de  $^{15}\text{NH}_4^+$ , etc.).

Lo expuesto anteriormente evidencia que, aunque actualmente existe una amplia variedad de metodologías, sus resultados son muy variables, por lo que la elección adecuada dependerá del tipo de estudio y de sus objetivos. Se necesitan mayores esfuerzos en desarrollar nuevas metodologías, especialmente las que permitan medidas directas *in situ*, aunque la variabilidad espacial y temporal que controla los procesos biogeoquímicos seguirá afectando a los futuros resultados.





---

## **IV. MARCO GEOGRÁFICO**

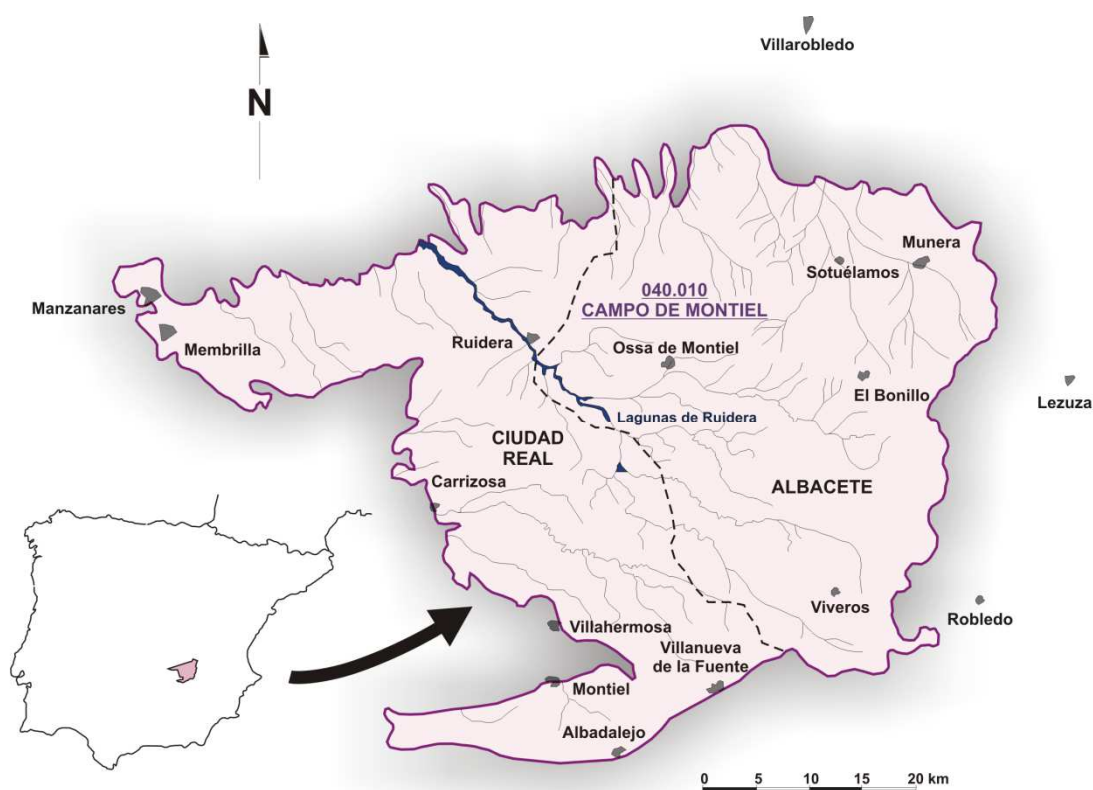
---



## IV. MARCO GEOGRÁFICO

### IV.1. SITUACIÓN GEOGRÁFICA

El Campo de Montiel está situado en el sureste de España, entre las provincias de Ciudad Real (O) y Albacete (E) (Figura 4.1). Forma una altiplanicie que se extiende, sobre una superficie de 4.937 km<sup>2</sup> y se localiza en la zona de transición entre la Llanura Manchega (N) y la Sierra de Alcaraz (S). Limita al este con los Llanos de Albacete y al oeste con los últimos afloramientos hercínicos de Sierra Morena y de la comarca del Campo de Calatrava. El acuífero del Campo de Montiel ocupa una extensión de 2.575 km<sup>2</sup> y, en su parte central, se localiza el Parque Natural de las Lagunas de Ruidera. Sus límites geográficos corresponden a un polígono delimitado por las poblaciones de Membrilla, Carrizosa, Villahermosa, Albadalejo, Villanueva de la Fuente, Robledo, Lezuza, Munera, Villarobledo y Manzanares (Figura 4.1). La superficie topográfica, suavemente ondulada, presenta un gradiente altitudinal SE-NO, con 850 m de altitud media, en donde las cotas máximas se situarían en Robledo (1.029 m.s.n.m) y las mínimas en el castillo de Peñarroya (780 m.s.n.m).



*Figura 4.1. Situación geográfica del acuífero del Campo de Montiel.*

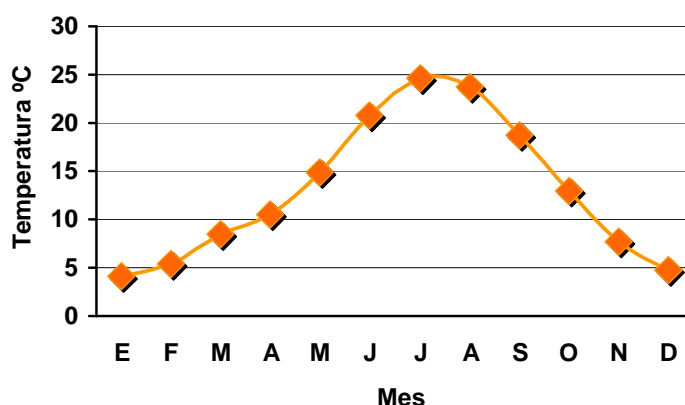
## IV.2. CLIMATOLOGÍA

### IV.2.1. Clima regional

El Campo de Montiel presenta un clima templado del tipo mediterráneo-continental, que se caracteriza por una estacionalidad de las temperaturas, con inviernos fríos y veranos cálidos e importantes oscilaciones térmicas diarias. Las precipitaciones son irregulares, con una marcada sequía estival acentuada en los meses de julio y agosto.

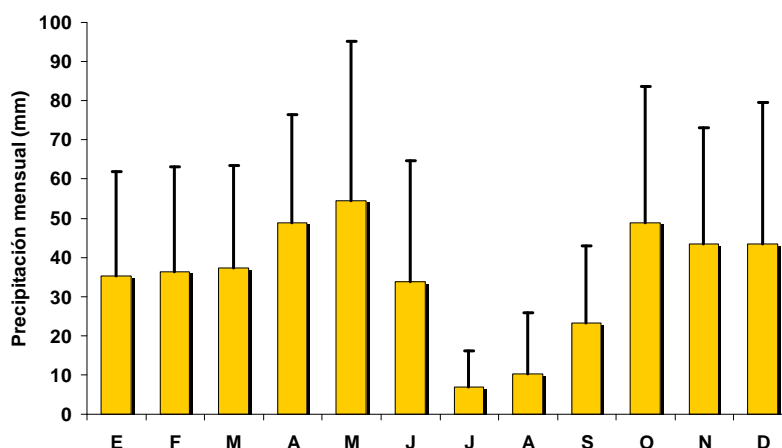
Los registros históricos de precipitación y temperatura se han obtenido de la base de datos del Instituto Nacional de Meteorología (INM), habiéndose analizado las estaciones de Peñarroya (4014), Fuenllana (4028), Ossa de Montiel (4007-4007B), Carrizosa (4026) y Munera (4096A) (Capítulo VI, Figura 6.2, Anexo I).

Las temperaturas medias anuales se sitúan en torno a los 13-15°C. Los meses más calurosos se dan en la época estival (julio y agosto), con temperaturas medias mensuales en torno a los 24-25°C, que pueden superar esporádicamente los 41°C. Las temperaturas mínimas mensuales se dan durante los meses invernales de diciembre y enero, oscilando entre los 4-5°C, aunque no es raro alcanzar temperaturas por debajo de los 0°C en los meses más fríos, lo que propicia heladas nocturnas. La estación de Ossa de Montiel, situada en la zona central del acuífero, presenta un rango de temperaturas medias mensuales representativas del área de estudio, según se indica en la Figura 4.2.



*Figura 4.2. Temperatura media mensual de la estación de Ossa de Montiel. Periodo de análisis 1982-2008. Datos del Instituto Nacional de Meteorología.*

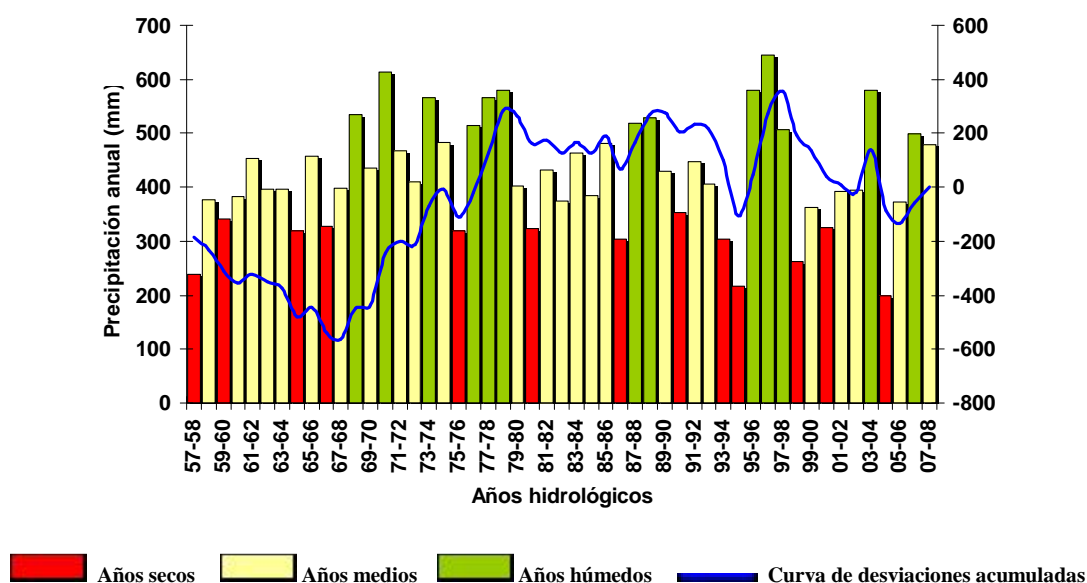
La distribución de las precipitaciones a lo largo del año adopta un patrón irregular, con valores máximos en primavera y otoño y carencia de precipitaciones durante la estación estival. Para el siguiente análisis de la pluviosidad se ha utilizado la estación de Peñarroya, ya que es la estación con la serie de datos más larga. La pluviosidad media mensual en esta estación muestra que las máximas precipitaciones se dan en los meses de mayo y octubre, y las mínimas en julio, agosto y septiembre (Figura 4.3).



**Figura 4.3.** Precipitación media mensual de la estación de Peñarroya (4014). Las barras verticales indican las desviaciones típicas. Periodo de análisis: 1957/58-2007/08. Datos del Instituto Nacional de Meteorología.

La precipitación media es de  $437 \text{ mm a}^{-1}$  y adopta un gradiente decreciente desde la zona SE, con precipitaciones medias anuales de  $476 \text{ mm}$  en las estaciones de Fuenllana y Ossa de Montiel, hacia la zona NO, con valores de  $422 \text{ mm a}^{-1}$  en la estación de Peñarroya. En los años más secos, las precipitaciones varían entre  $199\text{-}234 \text{ mm a}^{-1}$ , mientras que en los años húmedos alcanzan valores de  $644\text{-}799 \text{ mm a}^{-1}$ .

A partir de la precipitación media anual de la estación de Peñarroya ( $422,5 \text{ mm a}^{-1}$  para el periodo 1957/58-2007/08) se ha realizado el yetograma anual, donde se han diferenciado los años húmedos y secos en función de si la precipitación anual es superior o inferior al 15% del valor medio de la estación (Figura 4.4). Desde 1950 hasta 1970, predominan los años medios y secos, mientras que en el periodo comprendido entre 1970 hasta 1990 destacan los años medios y húmedos (Tabla 4.1). A partir de 1990 prevalecen los años húmedos, con alternancia de sucesiones de años secos y húmedos, hasta el 2008.



*Figura 4.4. Yetograma de la estación de Peñarroya (4014) donde se muestra la precipitación anual, los años hidrológicos designados como años secos y húmedos y la curva de desviaciones acumuladas. Datos del Instituto Nacional de Meteorología.*

	Años secos	Años medios	Años húmedos	Total años
1950 - 1960	1	1		2
1960 - 1970	3	6	1	10
1970 - 1980	1	4	5	10
1980 - 1990	2	6	2	10
1990 - 2000	4	3	3	10
2000 - 2010	2	5	2	9
<b>Total</b>	<b>13</b>	<b>25</b>	<b>13</b>	<b>51</b>
<b>%</b>	<b>25</b>	<b>49</b>	<b>25</b>	

*Tabla 4.1. Análisis del número de años secos, medios y húmedos distribuidos por décadas para el Campo de Montiel, según se puede deducir del yetograma realizado para la estación de Peñarroya.*

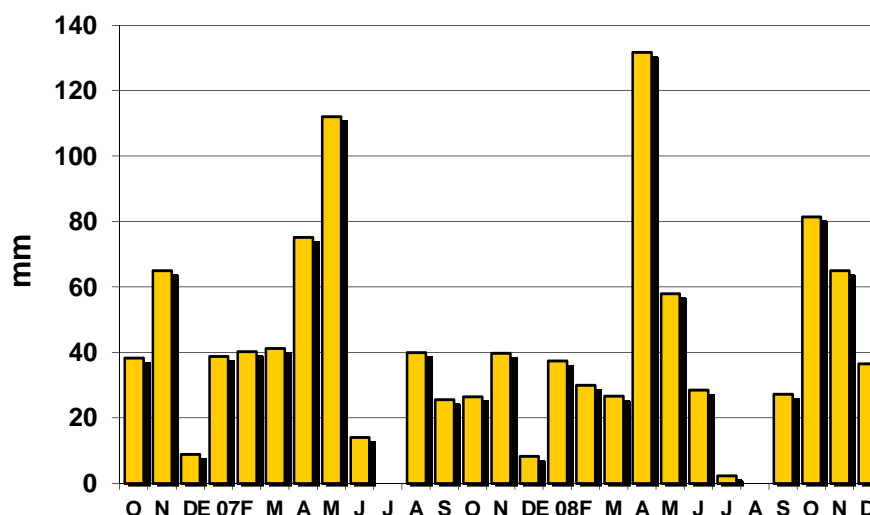
En la Figura 4.4, se muestra asimismo la curva de desviaciones acumuladas que permite caracterizar las secuencias climáticas húmedas y secas, diferenciándose las siguientes:

- Un primer periodo seco desde el año hidrológico 1957/58 hasta 1967/68.
- Un periodo húmedo desde el año hidrológico 1967/68 hasta 1978/79.
- Desde el año hidrológico 1978/79 hasta 1992/93 se produce un periodo medio.

- Un periodo seco en los años hidrológicos 1993/94 a 1994/95.
- El siguiente periodo corresponde a una secuencia climática húmeda, correspondiente a los años hidrológicos 1995/96 a 1997/98. Es en este periodo donde se registran las máximas precipitaciones de toda la serie hasta 2007/08.
- Un sexto periodo seco desde el 1997/98 hasta el año 2005/06, con un máximo relativo en el año hidrológico 2003/04 en el que se registraron precipitaciones superiores a la media.
- Finalmente, un periodo húmedo desde el año 2006/07 a 2007/08.

#### IV.2.2. Régimen termopluviométrico del periodo de estudio

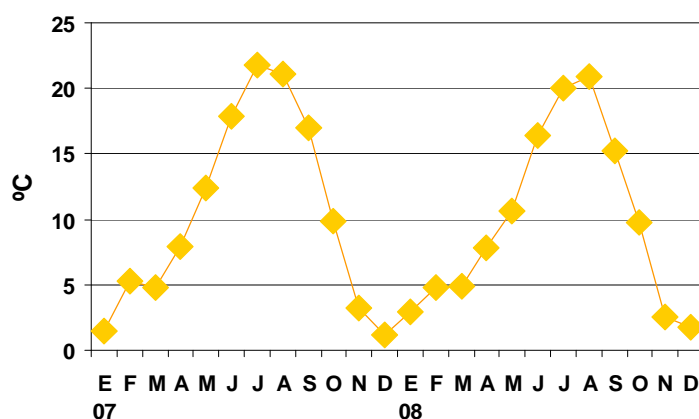
Los años hidrológicos 2006/07 y 2007/08 podrían clasificarse como año húmedo (499,6 mm) y medio (416,5 mm) respectivamente, atendiendo a los datos de precipitación de la estación de Era Vieja (próxima a la laguna Conceja, objetivo de este estudio, dentro del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera). Durante el año 2006/07, las máximas precipitaciones se dieron en primavera, con 112,1 mm en el mes de mayo (Figura 4.5) y las mínimas durante los meses de junio y julio, con valores de 14,1 y 0 mm respectivamente.



*Figura 4.5. Precipitación mensual de la estación de Era Vieja para el periodo de estudio, años hidrológicos 2006/07 y 2007/08. Datos cedidos por la guardería del Parque Natural de las lagunas de Ruidera.*



En el año 2007/08, las precipitaciones máximas se dieron durante el mes de abril, con 131,7 mm, siendo las precipitaciones en otoño inferiores a los valores medios mensuales. Las mínimas se produjeron en diciembre, julio y agosto, con 8,3, 2,3 y 0 mm respectivamente. El otoño de 2008/09, presentó una pluviosidad elevada, con precipitaciones superiores a la media de la serie. La temperatura media mensual de ambos años hidrológicos presentó una tendencia similar, ligeramente inferior en el segundo (aproximadamente 1°C) (Figura 4.6).



*Figura 4.6. Temperatura media mensual de la estación de Era Vieja para el periodo de estudio. Datos cedidos por la guardería del Parque Natural de las lagunas de Ruidera.*

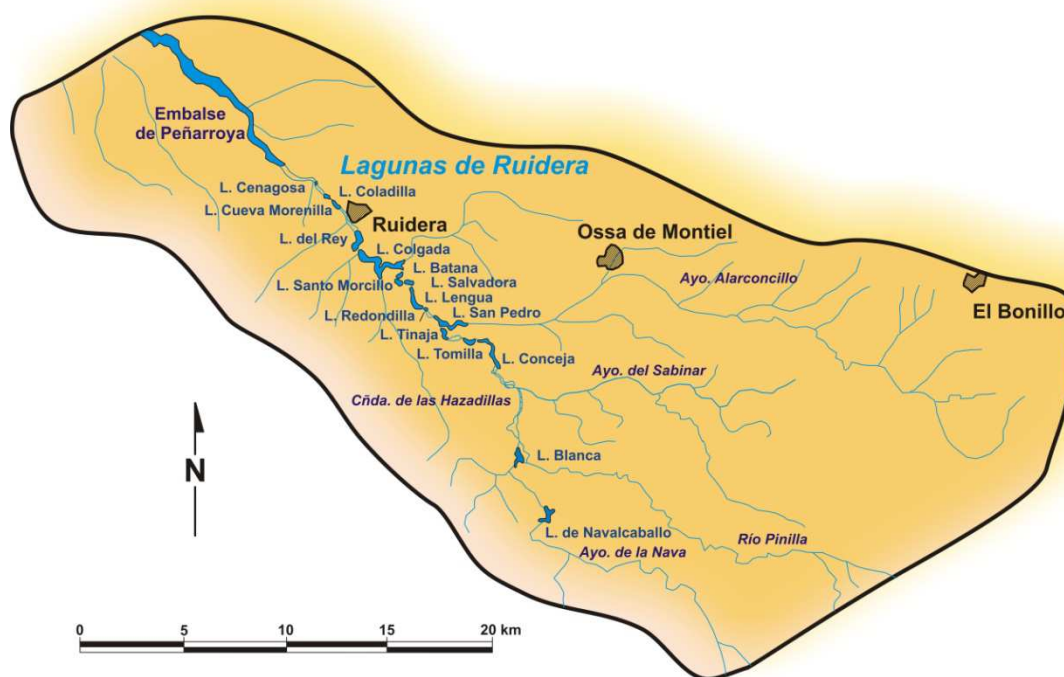
### IV.3. HIDROLOGÍA

El Campo de Montiel pertenece mayoritariamente a la cuenca hidrográfica del Guadiana (Figura 4.7), siendo los ríos más importantes: el Guadiana Alto o Pinilla, regulado por el embalse de Peñarroya, con una aportación media anual de  $81 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$  en la serie 1925/26–2008/09 y de  $46 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$  durante los años 1997/98–2007/08, periodo de análisis utilizado en esta Tesis Doctoral para la modelización del acuífero de Campo de Montiel; los ríos Azuer y Cañamares, regulados por el embalse de Puerto de Vallehermoso, cuya aportación media anual es de  $3,6 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$ ; y los ríos Córcoles, Sotuélamos y Jabalón, este último regulado por el embalse de La Cabezuela, con una aportación media anual de  $6 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$ , (datos obtenidos del anuario de aforos publicado en la página *web* del CEDEX, <http://hercules.cedex.es/anuarioaforos/default.asp>).



Las cuencas hidrográficas del Guadalquivir y del Júcar también se encuentran representadas en la zona: el arroyo Villanueva de la Fuente vierte al sur hacia la cuenca del Guadalquivir y los ríos Lezuza y Jardín vierten al este hacia la cuenca del Júcar.

En la zona central del Campo de Montiel se encuentra situado el Parque Natural de las Lagunas de Ruidera, incluido en la Lista Ramsar y protegido a nivel europeo como zona de especial conservación bajo la Directiva Comunitaria sobre Hábitats (92/43/EEC) e incluido en la Red Natura 2000 (ES4210017). Las lagunas de Ruidera forman una sucesión de 15 lagunas de origen kárstico que drenan una cuenca superficial de 800 km<sup>2</sup>. Presentan una orientación SE-NO y están distribuidas a lo largo de 35 km de forma escalonada, con un desnivel de 120 m desde la laguna superior a la inferior. El orden de las lagunas, desde la más alta a la más baja, es el siguiente: Blanca, Conceja, Tomilla, Tinaja, San Pedro, Redondilla, Lengua, Salvadora, Santos Morcillo, Batana, Colgada, Rey, Cueva Morenilla, Coladilla y Cenagosa (Figura 4.8). Las lagunas reciben el agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel a través de manantiales, algunos subacuáticos, o de arroyos alimentados a su vez por agua subterránea. Cuando los niveles piezométricos son elevados, se produce conexión hídrica superficial entre las lagunas y el agua circula desde las lagunas más altas a las más bajas.



*Figura 4.8. Mapa de situación del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera.*

La génesis de las lagunas de Ruidera se debe a un proceso mixto químico-biológico. El agua de lluvia disuelve los materiales calcáreos del acuífero, proceso favorecido por la presencia de CO<sub>2</sub> en el suelo, lo cual genera morfologías kársticas con depresiones y cavidades (como la cueva de Montesinos). Las aguas se infiltran en profundidad a favor de las diaclasas y fisuras, cargándose progresivamente en bicarbonatos, sulfatos, cloruros, calcio, magnesio, sodio, etc. Este agua, al salir a la superficie a través de los manantiales, se desgasifica, disminuyendo la presión parcial de CO<sub>2</sub>, hecho que provoca la precipitación de carbonatos. A su vez, el CO<sub>2</sub> es utilizado por las plantas en la fotosíntesis, aumentando el pH localmente y produciendo la precipitación de carbonatos insolubles sobre la vegetación del fondo lagunar (algas carófitas, musgos y cianobacterias). Este es el origen de las barreras tobáceas que separan las lagunas de Ruidera y que forman el represamiento del río Pinilla (Guadiana Alto) y, por tanto, todo el complejo lagunar (González-Martín *et al.*, 1987; García del Cura *et al.*, 1997; Ordóñez *et al.*, 2005). Estas barreras tobáceas se destruyen periódicamente de forma natural, generándose un único cauce fluvial continuo e iniciándose un nuevo ciclo. Ha ocurrido en cuatro ocasiones desde su origen hace 235.000 años. Solamente en Croacia, en el Parque Nacional de Plitvice (Emeis *et al.*, 1987), existen unos lagos de génesis geológica e hidrológica similar a la de las lagunas de Ruidera.

Montero (1994) deduce que las lagunas de Ruidera se pueden dividir en cuatro grupos en función de las diferencias en su comportamiento hidrogeológico, las características topográficas del fondo lagunar y su marco geológico:

- a) El primer conjunto lo forman las lagunas Blanca, Conceja y Tomilla. El nivel del agua en estas lagunas refleja directamente el nivel piezométrico del acuífero. Los ascensos y descensos del nivel de estas lagunas corresponden a las oscilaciones del agua del acuífero. Las lagunas Conceja y Tomilla, debido a que se encuentran a cotas topográficamente más bajas que el acuífero local, son lagunas ganadoras y sólo presentan descensos de nivel marcados cuando los descensos en los niveles piezométricos son muy acusados.
- b) El segundo conjunto está formado por las lagunas Tinaja, San Pedro, Redondilla, Lengua, Salvadora, Santos Morcillo y Batana. Su alimentación hídrica es principalmente por aportes superficiales de las lagunas

topográficamente más elevadas, dado que los aportes subterráneos son de escasa importancia (a excepción de la laguna Batana en la que vierten varios manantiales). En periodos de sequía, cuando se suprimen los aportes superficiales de agua entre las lagunas, éstas descienden bruscamente su nivel, o incluso pueden llegar a secarse completamente, como suele ocurrir con la laguna Redondilla.

- c) Las lagunas Colgada y del Rey forman el tercer grupo lagunar. Su alimentación hídrica procede de aportes superficiales de las lagunas inmediatamente superiores y por los aportes procedentes del valle de las Hazadillas. La laguna Colgada recibe también un caudal importante a través de dos manantiales subacuáticos situados en la base de la barrera travertínica que la separa de la laguna Batana. Esta variabilidad en el origen de los aportes hace que no acusen cambios significativos de nivel.
- d) Las tres lagunas topográficamente más bajas forman el cuarto grupo lagunar. Son las lagunas Cueva Morenilla, Coladilla y Cenagosa. Su alimentación hídrica se basa casi exclusivamente en los aportes por vía superficial procedentes de la laguna del Rey, aunque se han identificado manantiales de escasa entidad próximos a la laguna Cueva Morenilla.

Las lagunas Conceja y Tomilla (donde se ha realizado parte de este estudio) se encuentran situadas en la parte alta del sistema lagunar (Figuras 4.9a y b). En la Tabla 4.2 se detallan las características morfométricas principales de ambas lagunas. Estas lagunas presentan las concentraciones de nitrato más elevadas de todo el Parque, dado que son las más próximas al área de influencia agrícola. La urbanización que afecta al perímetro de estas lagunas es relativamente baja, con 17 viviendas unifamiliares y una única construcción dedicada al negocio de la hostelería (Álvarez-Cobelas *et al.*, 2007).

a)



b)



**Figura 4.9. Fotografías de las lagunas a) Conceja y b) Tomilla.**

	Superficie	Volumen	Profundidad máx.	Profundidad med.	Longitud máx.	Anchura máx.	Perímetro
	ha	hm <sup>3</sup>	m	m	m	m	m
L. Conceja	29,35	2,45	14	8,37	2150	215	4958
L. Tomilla	8,76	0,69	14	7,91	525	200	1468

**Tabla 4.2. Características morfométricas principales de las lagunas Conceja y Tomilla.**

*Fuente: Álvarez-Cobelas et al. (2007).*

#### IV.4. USOS DEL SUELO Y FUENTES POTENCIALES DE NITRÓGENO

El principal uso del suelo en el Campo de Montiel es la agricultura; las áreas agrícolas representan un 44-50% de la superficie total. La superficie forestal ocupa un 23%, entre un 13-16% corresponde a prados y pastizales, y el área restante se atribuye a terrenos improductivos y superficie no agrícola (MARM, 2009). Los cultivos herbáceos principales son cereales, remolacha, cebolla, ajo, patatas, tomates, melón y espárragos, mientras que entre los cultivos leñosos destacan la vid y el olivo (Figura 4.10). Entre las fuentes potenciales de nitrógeno en el área de estudio se incluyen fuentes naturales procedentes de la materia orgánica del suelo y fuentes antropogénicas como la aplicación de fertilizantes nitrogenados en las parcelas agrarias y, en menor medida, vertidos de aguas residuales y fosas sépticas.



a)



b)



c)



d)



e)



f)



**Figura 4.10.** Cultivos típicos de regadío en el Campo de Montiel. a) cebada regada con pivots; b) maíz con pivots como sistema de regadío, c) viña con sistema de regadío por goteo; d) pimientos con aspersores como sistema de regadío; e) alfalfa con sistema de regadío por aspersores; y f) olivar con sistema de regadío por goteo.

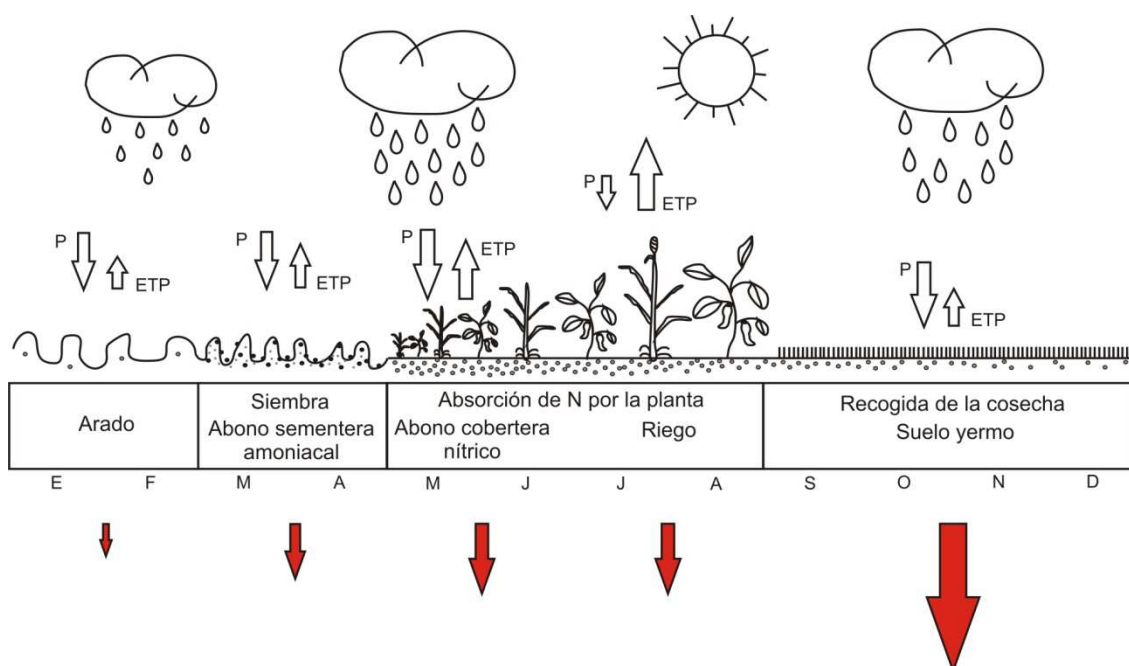
Las tasas máximas de aplicación de fertilizante están reguladas por la Orden del 15-6-2001 de la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente, por la que se aprueba el programa de actuación aplicable a las zonas vulnerables de contaminación por nitratos de origen agrario en Castilla la Mancha. Mediante esta orden se determina que las tasas máximas de aplicación de fertilizante para las hortalizas varían entre 120-160 kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>, con un máximo de 210 kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> para el cultivo del tomate. En el caso de los cereales se proponen tasas de fertilización en torno a 80-100 kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>, mientras que las tasas más bajas se dan para las leguminosas y la alfalfa (20-30 kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>), dada la elevada capacidad de fijación de nitrógeno atmosférico por las bacterias que suelen invadir las micorrizas de estos cultivos (DOCM, 2001).

Los fertilizantes más usados son de tipo ureico, amoniacales y otros fertilizantes orgánicos aplicados en sementera (entre diciembre y abril dependiendo del tipo de cultivo). Los fertilizantes de tipo nítrico (nitrato amónico, nitrato amónico cálcico, sulfato nítrico-amoniacal, fertilizantes nítricos compuestos) y otros como el sulfato potásico y el cloruro potásico se aplican en cobertera entre mediados de mayo y junio, al inicio del crecimiento del cultivo, momento de mayor demanda de nutrientes por las plantas (ITAP, 2006). Además, se utilizan fertilizantes ternarios NPK, compuestos por los tres macronutrientes principales (nitrógeno, fósforo y potasio), que pueden adquirirse tanto en forma granulada, para su aplicación en sementera y cobertera, como en forma líquida, para su aplicación mediante fertirrigación.

En las áreas agrícolas, la lixiviación de nitrógeno disuelto, tanto por precipitación como por riego, está controlada por el ciclo del cultivo. En el Campo de Montiel, la época de siembra varía entre principios de marzo y finales de abril (excepto el cultivo de cereales de invierno), momento en el que se realiza la aplicación de fertilizantes amoniacales de sementera (Figura 4.11). La adición de fertilizantes nítricos en cobertera coincide con el inicio del crecimiento de la planta (finales de mayo a principios de junio), momento en el que la necesidad de nutrientes de la vegetación alcanza su máximo. Finalmente, la recogida de la cosecha se realiza entre agosto y septiembre.

Desde que se produce la fertilización del terreno hasta el momento de recogida de la cosecha, el agua de lluvia y el riego continuado provocan la disolución del fertilizante presente en el suelo, que es absorbido por las raíces de las plantas.





**Figura 4.11.** Lixiviación de nitrógeno (flechas rojas) en el área agrícola del Campo de Montiel (P, precipitación; ETP, evapotranspiración potencial). El tamaño de las flechas indica la cantidad de nitrógeno lixiviado.

La lixiviación de nutrientes hacia el agua subterránea es mínima durante todo el ciclo de crecimiento vegetativo (abril a julio), dada la elevada evapotranspiración potencial durante estos meses y la toma de nutrientes por las plantas (Figura 4.11). Después de la recogida de la cosecha, en los meses estivales, el suelo queda yermo, sin cobertera vegetal. El inicio de la época de lluvias en otoño provoca la disolución del fertilizante excedentario que permanece aún en el terreno. La ausencia de cobertera vegetal, la elevada precipitación y la baja evapotranspiración potencial en estos meses provoca la lixiviación masiva de nitrato en el último trimestre del año.

---

## **V. MARCO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO**

---



## **V. MARCO GEOLÓGICO E HIDROGEOLÓGICO**

### **V.1. MARCO GEOLÓGICO**

#### **V.1.1. Encuadre Geológico**

El Campo de Montiel se sitúa en el extremo suroccidental del denominado Antepaís Bético Castellano (Rincón & Vegas, 1996). El límite norte está constituido por los frentes de plegamiento de la Cordillera Ibérica y los materiales terciarios y cuaternarios de la Llanura Manchega. El límite sur queda delimitado por los materiales jurásicos del frente prebético del Arco de Cazorla-Alcaraz-Hellín. Los Llanos de Albacete y las estribaciones paleozoicas de Sierra Morena y de la comarca del Campo de Calatrava constituyen los límites E y O respectivamente.

Geológicamente, el Campo de Montiel se define como un páramo subhorizontal de materiales jurásicos carbonatados bajo los cuales subyacen arcillas, margas y yesos triásicos. La unidad queda compartimentada por la presencia de fracturas, pliegues y procesos diapíricos procedentes de diversos episodios de deformación, condicionando su funcionamiento hidrogeológico (Montero, 2000; Rincón *et al.*, 2001a y b).

#### **V.1.2. Estratigrafía**

La síntesis geológica de la zona, que se describe a continuación, se ha obtenido a partir de los mapas geológicos e informes publicados por el IGME, ITGE, así como de la Tesis Doctoral de Montero (1994).

##### **V.1.2.1. Paleozoico**

Las unidades paleozoicas constituyen el basamento del Campo de Montiel, y sus materiales se pueden observar en pequeños afloramientos situados junto al arroyo de San Pedro, en los alrededores de la población de Viveros, en la Sierra de Alhambra al

oeste y en la Sierra de Alcaraz, entre las poblaciones de Villanueva de la Fuente y Povedilla (Figura 5.1).

El afloramiento más importante dentro del Campo de Montiel se sitúa próximo a la ermita de San Pedro, junto al arroyo del mismo nombre. Se trata de un resalte de 150 m de largo y 100 m de ancho formado por bancos de cuarcitas grises ordovícicas de un metro de potencia con intercalaciones centimétricas de pizarras marrones (IGME, 1976: El Bonillo). Se caracterizan por presentar granoselección y laminación cruzada con restos fósiles de *Scolithus* (huella de actividad de perforación vertical de animales en el fondo bentónico) y *Cruzianas* (huella de actividad de reptación de trilobites en el fondo marino). El conjunto forma capas de 60 a 80 m de potencia. Toda la unidad sigue una dirección NO-SE, buzando 40° al SO, coherente con las direcciones hercínicas de Sierra Morena.

#### **V.1.2.2. Mesozoico**

##### **V.1.2.2.1. Triásico**

El Triásico (Figura 5.1) se superpone en discordancia angular sobre los materiales ordovícicos del basamento. No contiene restos paleontológicos significativos, por lo que su datación se atribuye a su posición estratigráfica entre el Paleozoico y el Lías y no se debe descartar la posible edad pérmica de los niveles inferiores. Está constituido por tres formaciones diferentes (IGME, 1977: Villanueva de la Fuente; IGME, 1979: Robledo) con importantes cambios laterales de facies:

- a) Tramo inferior o basal: está formado por una alternancia de areniscas y arcillas con finas intercalaciones de dolomías tableadas, que yacen sobre una base de brechas cuarcíticas basales. Toda la unidad presenta una potencia de 60-70 m.
- b) Tramo medio: bancos de areniscas rojas y amarillentas con abundantes intercalaciones de lutitas rojas y verdes formando un conjunto de 30-40 m de potencia. En la parte superior de este tramo se observan costras calcáreas de 20 cm de espesor.

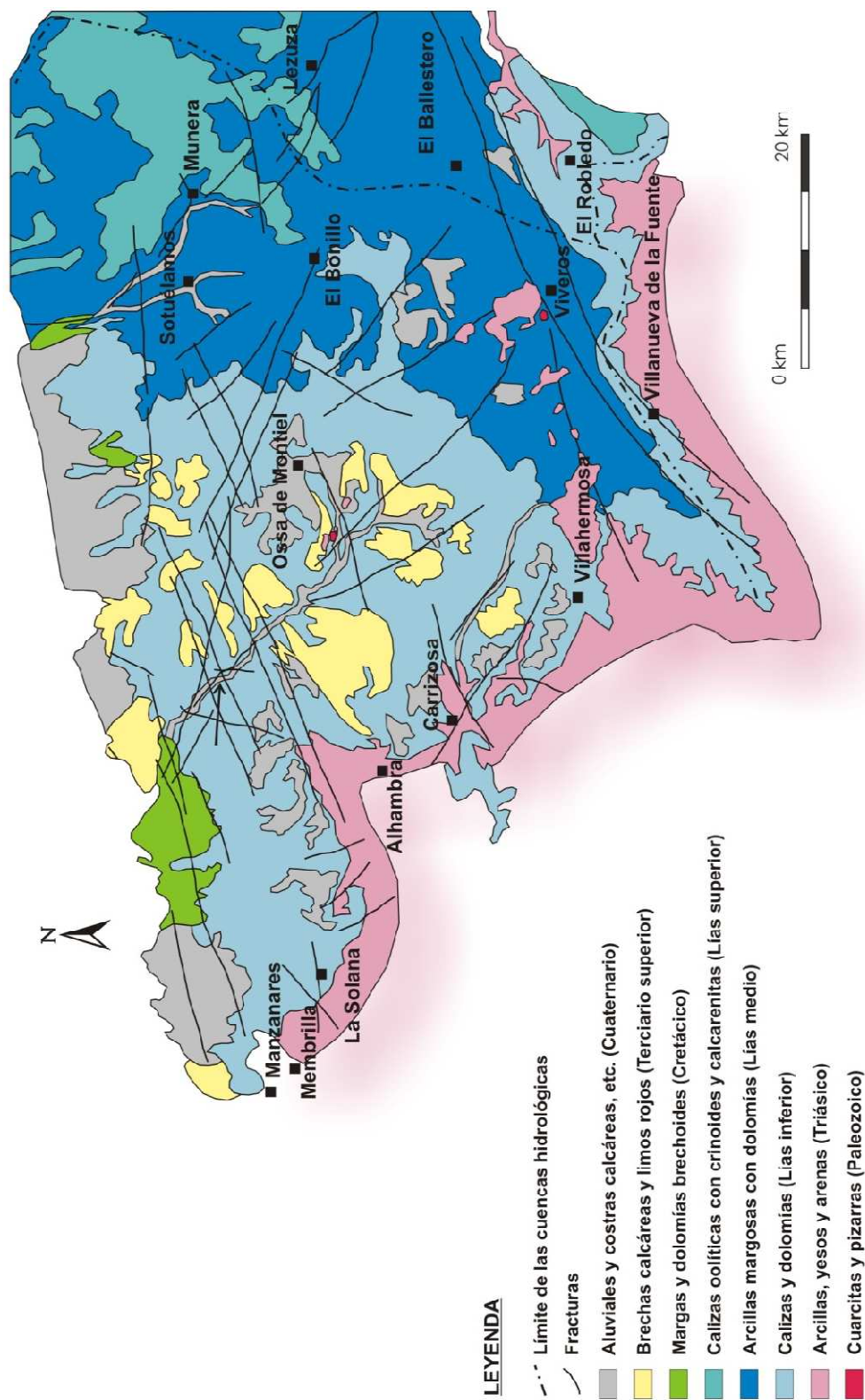


Figura 5.1. Mapa geológico del Campo de Montiel (modificado de Rincón et al., 2001a).

- c) Tramo superior: con un espesor de 40-50 m, está formado por margas y arcillas yesíferas rojas y verdes de facies Keuper. El contenido en yesos aumenta hacia el techo de la unidad, apareciendo tanto en forma de masas irregulares como diseminados o en capas. Este tramo constituye el basamento impermeable del acuífero carbonático del Campo de Montiel.

El Triásico aflora en grandes extensiones al sur y oeste del Campo de Montiel, con pequeños afloramientos en el interior del páramo relacionados con fenómenos diapíricos, favorecidos por la plasticidad de estos materiales, o por ascensos a través de las fracturas que afectan a los materiales suprayacentes. De cualquier modo, estos afloramientos condicionan las direcciones de flujo de las aguas subterráneas, actuando como umbrales y provocando la compartimentación del acuífero (Montero, 1994).

#### **V.1.2.2.2. Jurásico**

El Campo de Montiel está formado por una serie calcodolomítica y margosa atribuida al Jurásico inferior (Lías) (Figura 5.1) por correlación con los materiales del Jurásico del Prebético externo y de la rama Castellana de la Cordillera Ibérica (IGME, 1988: Munera), ante la ausencia de restos paleontológicos significativos. El Jurásico está representado por tres formaciones litoestratigráficas diferentes, de difícil diferenciación.

- a) Lías inferior: constituye el acuífero principal y está formado por dos facies características (IGME, 1979: Robledo): *facies de carniolas*, situadas en la base de la formación y constituidas por 60-100 m de calizas y dolomías rojizas arcillosas recrystalizadas, muy fisuradas y karstificadas, con vetas de calcita blanca que rellenan las fracturas y fisuras existentes; hacia el techo de la unidad se distingue una *facies dolomítica* de dolomías tableadas grises de textura fina y unos metros finales de calizas y dolomías amarillo-rojizas recrystalizadas y brechoides.
- b) Lías medio: los materiales arcillo-margosos de tonalidades verdes y rojas constituyen este tramo de 50 m de potencia, con alternancia de brechas calcáreas muy recrystalizadas, dolomías y dolomías calcáreas arcillosas. Los niveles

carbonatados presentan oquedades que pueden estar tapizadas de limonita. Estos materiales afloran en la zona oriental del Campo de Montiel.

- c) Lías superior: aflora también al este de la unidad pero se encuentra mal representado puesto que, debido a episodios erosivos, solamente permanecen los tramos basales de la serie. La serie basal está formada por calizas fenocristalinas rojas (IGME, 1975: Lezuza) en el muro de la unidad con abundantes geodas de calcita. Sobre esta serie predominan las calizas, calizas oolíticas y dolomías de grano medio, afectadas por procesos de recristalización y dolomitización hacia el techo de la serie, que presenta entre 20 y 40 m de potencia.

#### **V.1.2.2.3. Cretácico**

Existen algunos afloramientos cretácicos en los alrededores del embalse de Peñarroya y al NE de Manzanares, si bien están escasamente representados en el Campo de Montiel (Figura 5.1). Los tramos identificados en las columnas litológicas de diversos sondeos perforados en la zona limítrofe con la Llanura Manchega son los siguientes:

- a) Albiense: niveles de arenas y arcillas con cantos de cuarcita de poco espesor correspondientes a la *facies de Utrillas* (IGME, 1988: Munera).
- b) Cenomaniense: formado por calizas oquerosas con margas.
- c) Senomiense: constituido por margas calcáreas con nódulos de sílex.

#### **V.1.2.3. Cenozoico**

##### **V.1.2.3.1. Terciario**

Los materiales terciarios (Figura 5.1), pertenecientes al periodo Neógeno, se observan sobre todo en la zona de contacto con la Llanura Manchega y en la zona central del Campo de Montiel, entre las poblaciones de Carrizosa y Ossa de Montiel, apoyándose



de forma discordante sobre los materiales jurásicos. En el Terciario superior (ITGE, 1990), el conjunto de cuencas aisladas formadas durante la Orogenia Alpina se rellenaron con materiales de origen continental, fluvial y lacustre, fosilizando a los materiales mesozoicos. Tras la fase erosiva postmiocena, durante el Plioceno y el Pliocuatnario, se rellenaron las depresiones existentes con los materiales procedentes de la denudación. Las facies más características que se observan en la zona son las siguientes:

- a) *Facies de brechas y limos rojos*: brechas masivas sin estratificación formadas por cantos poco elaborados con matriz arcillosa rojiza. Estos materiales aparecen principalmente en zonas topográficamente más elevadas en el Campo de Montiel.
- b) *Facies de conglomerados*: bancos de conglomerados con cantos redondeados de cuarzo, cuarcita y caliza de 1,5 m de potencia, alternando con niveles de arcillas rojas.
- c) *Facies carbonatadas*: calizas blancas y grises con niveles de margas y niveles arcillo-arenosos. Estos materiales aparecen principalmente rellenando la depresión de la Llanura Manchega.
- d) *Glacis con costra laminar bandeada*: sirve de enlace entre el borde septentrional de la Plataforma Morfoestructural de Campo de Montiel y la Llanura Manchega (IGME, 1988: Munera).

#### **V.1.2.3.2 Cuaternario**

Los depósitos cuaternarios (Figura 5.1) son muy diversos y entre ellos destacan:

- a) Glacis arcilloso con cantos angulosos y subangulosos de calizas, que aflora en la zona septentrional y noroccidental del Campo de Montiel (Pleistoceno).
- b) Restos de antiguos travertinos: terrazas travertínicas situadas a 15 o 20 m por encima del nivel actual del agua de las lagunas, de edad entre 80.000 y 140.000 años (Pleistoceno superior).

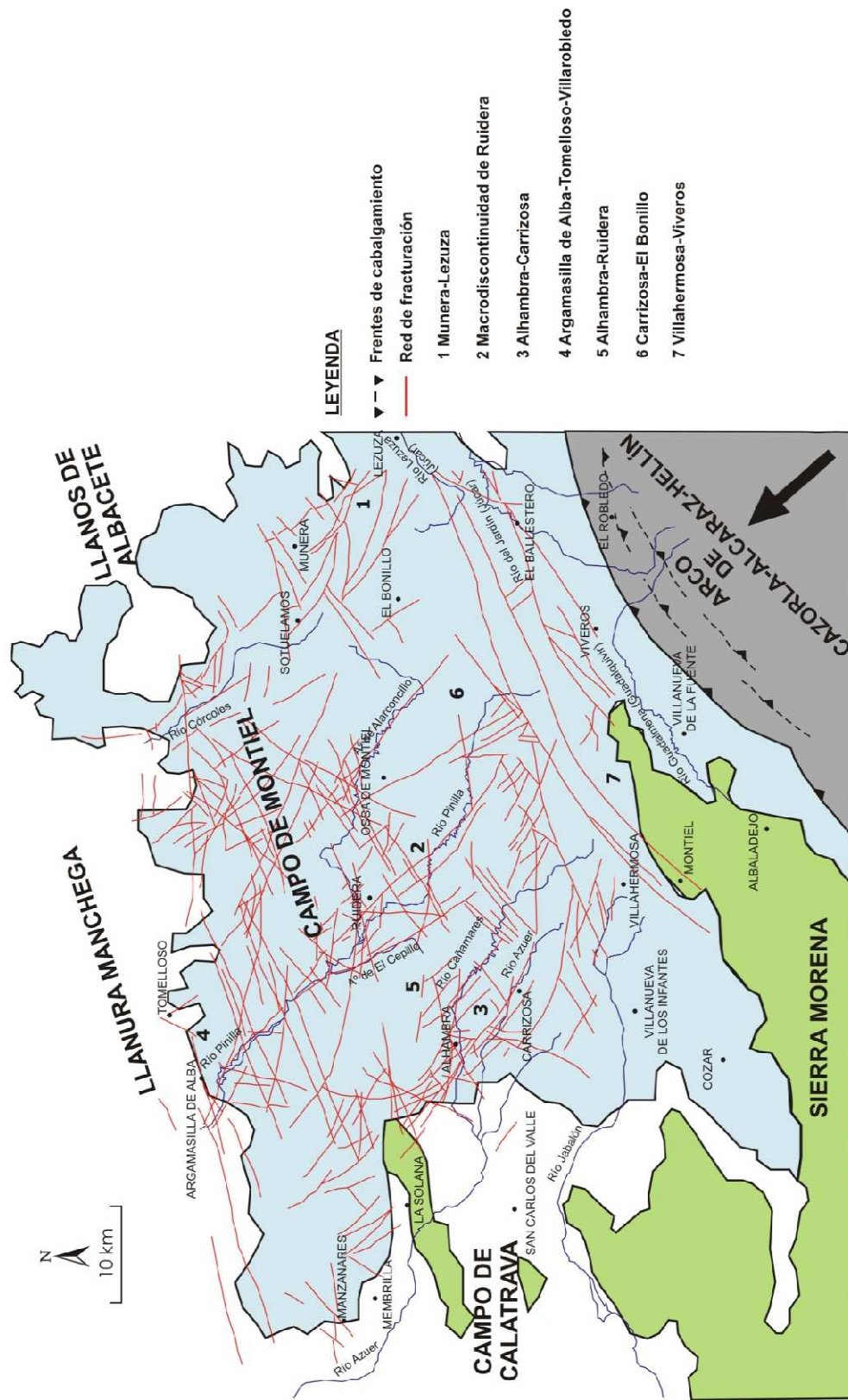
- c) Depósitos recientes formados por: coluviones de matriz arcillosa, desarrollados al pie de los afloramientos paleozoicos; conos de deyección; aluviones, que ocupan los cauces de los ríos, formados por gravas, arenas y limos; y arcillas de descalcificación, arcillas rojas con elevado contenido en carbonatos.
- d) Depósitos travertínicos: ligados a la génesis de las lagunas de Ruidera, como los travertinos pulverulentos que recubren el fondo de los valles adyacentes a las lagunas y de la laguna Blanca; travertinos de varios metros de potencia sobre los que se asientan las lagunas; terrazas travertínicas holocenas que bordean los flancos de las lagunas; y, por último, diques travertínicos holocenos que separan las lagunas entre sí, todos ellos de edad inferior a 10.000 años.

### **V.1.3. Tectónica**

El Campo de Montiel representa la atenuación regional de la deformación compresiva moderada (*campo bético*) en el antepaís castellano de las Cordilleras Béticas durante el período neotectónico (Mioceno superior- Actualidad, < 9 m.a), coherente con la dinámica de las placas africana y euroasiática (Rincón *et al.*, 2001a). Históricamente, se ha considerado que el páramo del Campo de Montiel era una región atectónica. Sin embargo, los estudios realizados por ITGE (1990), Rincón & Vegas (1996), Rincón (1999) y Rincón *et al.* (2001a y b) demuestran que existen numerosas fallas, diaclasas y pliegues que condicionan el funcionamiento hidrológico e hidrogeológico del acuífero del Campo de Montiel.

Se definen dos familias de fallas principales:

- a) Fallas de direcciones NO-SE y NNO-SSE: como las fallas de tipo inverso de Lezuza-Munera, Viveros-Ruidera (macrodiscontinuidad de Ruidera) y Carrizosa-Alhambra (Figura 5.2). Están relacionadas con una etapa compresiva que origina acortamientos tangenciales, produciendo un plegamiento de la cobertera mesozoica. Estas fallas condicionan la red de drenaje superficial y el flujo subterráneo, y son responsables de la ubicación del valle de las lagunas de Ruidera y de la intensa fracturación en su zona de cabecera.



**Figura 5.2. Marco tectónico y red de fracturación del Campo de Montiel (modificado de Rincón et al., 2001a).**

- a) Fallas de direcciones OSO-ENE: como las fallas de tipo normal de Argamasilla de Alba-Tomelloso-Villarrobledo, Alhambra-Ruidera, Carrizosa-El Bonillo y Villahermosa-Viveros (Figura 5.2). Se producen en una etapa distensiva posterior a la anterior. La falla de Argamasilla de Alba-Tomelloso-Villarrobledo provoca el hundimiento de los materiales del Campo de Montiel hacia la Llanura Manchega por subsidencia tectónica.

También se observa la existencia de pliegues de pequeño radio asociados a las dos direcciones tectónicas, destacando el sinclinal de Sotuélamos-Lezuza. De forma general, estos pliegues están recubiertos por materiales terciarios y cuaternarios por lo que es difícil su identificación en campo. Es destacable la presencia de numerosos domos en las calizas y dolomías jurásicas a lo largo del valle de las lagunas de Ruidera.

El Campo de Montiel se encuadra en un entorno litosférico flexural y representa una flexura positiva mientras que la Llanura Manchega correspondería a una flexura negativa. La disposición espacial de estas flexuras corticales de longitud de onda variable y de los pliegues, diaclasas y fracturas normales, inversas o direccionales, explica la distribución espacial de la red de drenaje, los umbrales triásicos del acuífero, la ubicación de zonas con transmisividades elevadas en el interior del acuífero, la ubicación de los manantiales que lo drenan y la dirección y sentido de flujo superficial y subterráneo del agua en el Campo de Montiel (Rincón *et al.*, 2001b).

## **V.2. MARCO HIDROGEOLÓGICO**

El acuífero del Campo de Montiel corresponde a la unidad hidrogeológica 04.06 o sistema acuífero nº24 según la antigua denominación del IGME (1971). Actualmente conforma la masa de agua subterránea 040.010 (Campo de Montiel), atendiendo a la nomenclatura vigente implantada tras la entrada en vigor de la Directiva Marco del Agua en el año 2000 (DMA 2000/60/CE), por la que se establecen las directrices a seguir para alcanzar el buen estado ecológico de las aguas de los Estados miembros, tanto desde un punto de vista cuantitativo como cualitativo.



fracturas normales que hunden los materiales jurásicos hacia el norte, quedando cubiertos por los materiales terciarios de la Llanura Manchega.

El acuífero principal lo forma el conjunto carbonático de calizas y dolomías del Lías inferior, dada su elevada permeabilidad por fisuración y karstificación por disolución. Las calizas oolíticas del Lías superior que afloran en la zona oriental también constituyen un acuífero, si bien su permeabilidad es menor. Estos materiales se apoyan en las margas y arcillas del Lías medio, de baja permeabilidad. Las calizas y brechas calcáreas del Terciario superior también forman pequeños acuíferos colgados.

La transmisividad del acuífero es muy variable, tomando valores entre  $500\text{-}2000\text{ m}^2\text{ d}^{-1}$  en la zona de cabecera del sistema lagunar, donde existe una mayor densidad de fracturación, y entre  $10\text{-}100\text{ m}^2\text{ d}^{-1}$  en el resto de las zonas (Montero, 2000). La porosidad del Campo de Montiel se estima en un 15% aproximadamente y el coeficiente de almacenamiento entre un 1-5% (Montero, 2000). La capacidad de almacenamiento se ha calculado en  $2835\text{ hm}^3$ , siendo el tiempo de renovación medio del agua de 28 años (CEDEX, 1997 y 2008).

La única fuente de recarga del acuífero es la precipitación, debido a la ausencia de aportes externos procedentes de otras unidades hidrogeológicas. La mayor parte de las precipitaciones que se producen se infiltran en su totalidad, dada la elevada permeabilidad de los materiales carbonatados jurásicos que conforman el acuífero, por lo que no existen grandes ríos que recorran su superficie. Es únicamente durante los grandes eventos de precipitación o periodos húmedos cuando la escorrentía superficial puede ser importante, reactivando los cauces de arroyos y ríos de presencia efímera. Esto provoca que los niveles piezométricos sean muy sensibles a la pluviosidad, aumentando rápidamente en periodos húmedos y disminuyendo drásticamente en periodos secos.

Las descargas se producen principalmente por manantiales, los cuales se pueden formar por diferentes factores: por contacto entre los materiales jurásicos carbonatados permeables y los materiales triásicos impermeables, como ocurre en la zona sur del acuífero (manantial de Villanueva de la Fuente); cuando la topografía corta al nivel freático, como en los manantiales situados al oeste y al norte del acuífero; o cuando

existen intersecciones de fracturas (manantial de las Hazadillas, que alimenta a la laguna Colgada, y manantial Osero, que alimenta a la laguna Conceja). Destaca el valle de las lagunas de Ruidera como área de drenaje principal. Los manantiales vierten hacia tres cuencas hidrográficas distintas: Guadiana, Guadalquivir y Júcar.

La existencia de varios umbrales triásicos que afloran en las Salinas de Pinilla (SE), en las proximidades de Ossa de Montiel y en el valle de las lagunas de Ruidera (zona central) y a lo largo de la franja de Villahermosa-Viveros (S), condiciona el flujo de agua superficial y subterránea. Los numerosos afloramientos triásicos situados en la franja Villahermosa-Viveros provocan la compartimentación del acuífero, causando la desconexión hídrica entre las zonas N y S (Montero, 1994).

La dirección del flujo subterráneo principal sigue una orientación SE-NO desde las cotas más elevadas hacia el valle de las lagunas de Ruidera. Se detectan otras líneas de flujo secundarias: desde las proximidades de El Bonillo hacia Sotuélamos, S-N; líneas de flujo de direcciones SO-NE y O-E, hacia la cuenca del Júcar y que alimentan pequeñas lagunas como la de Navalcudia; y líneas de flujo con direcciones NO-SE y N-S desde la franja Villahermosa-Viveros hacia los manantiales que vierten hacia la cuenca del Guadalquivir, al sur, como el de Villanueva de la Fuente.

El trabajo realizado en la presente Tesis Doctoral se ha centrado en el análisis de la cuenca hidrológica principal, que drena hacia las lagunas de Ruidera (Figura 5.4).

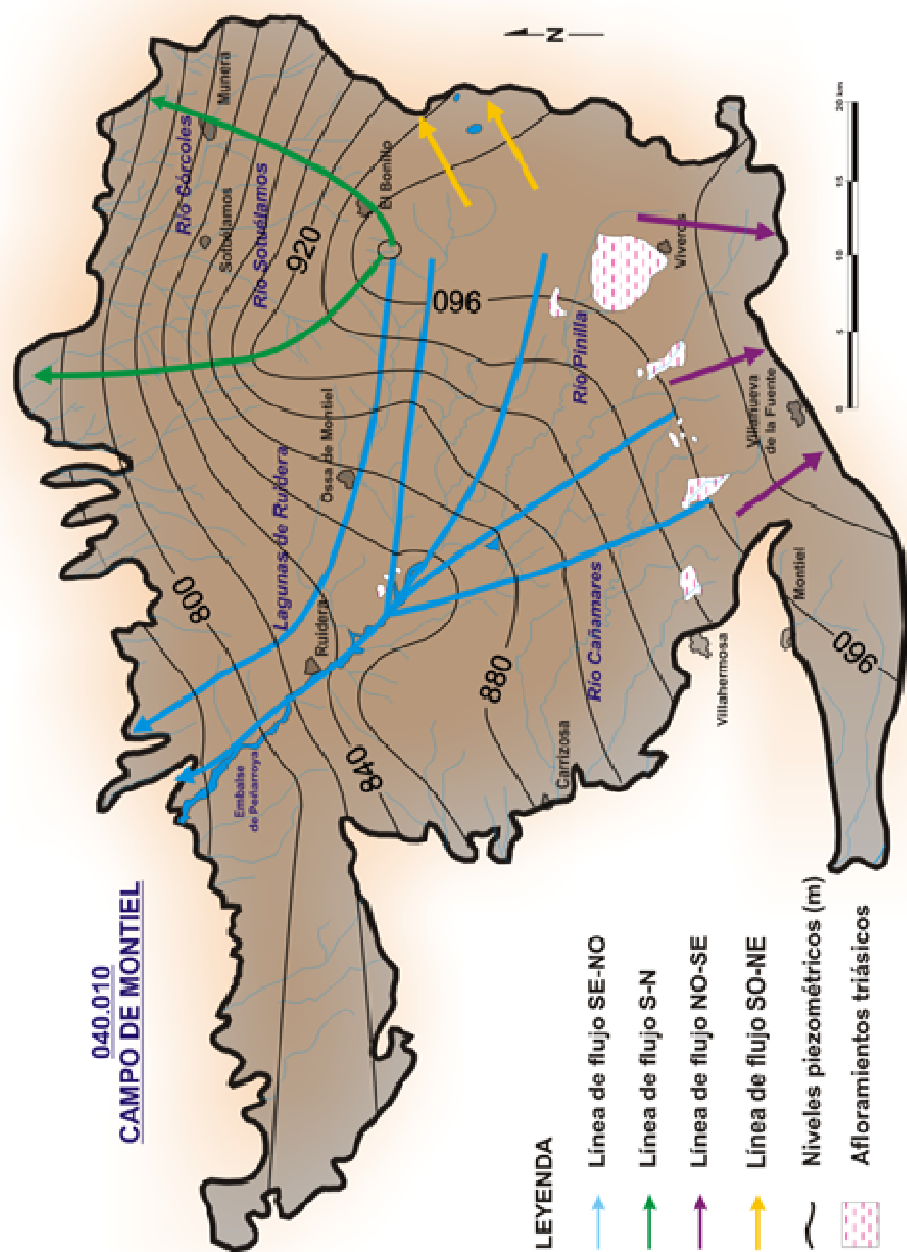


Figura 5.4. Mapa de isopiezas para marzo de 2008, realizado a partir de los puntos de control piezométrico de las bases de datos del IGME y CHG.





---

## **VI. METODOLOGÍA**

---



## VI. METODOLOGÍA

El esquema metodológico seguido esta Tesis Doctoral se representa en la Figura 6.1. La primera etapa constituye el trabajo inicial de gabinete, durante el cual se realizó un profuso análisis bibliográfico, se recopilaron gran número de datos sobre el área de estudio y se procedió a la puesta a punto y calibración del equipo instrumental y a la revisión de las técnicas analíticas.

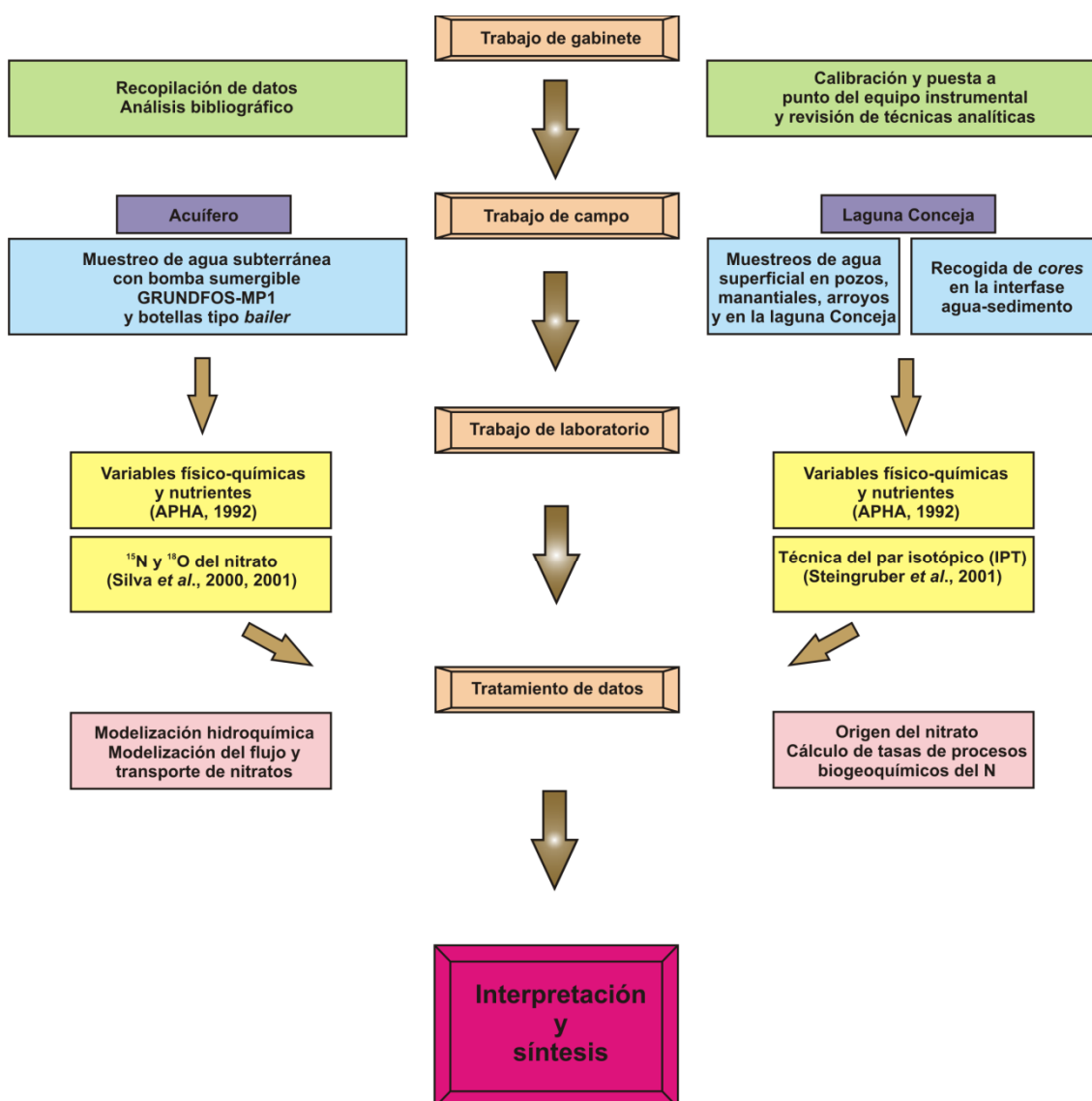


Figura 6.1. Esquema de la metodología de trabajo realizada.

La segunda etapa se refiere a los trabajos de campo, que incluyen los análisis de diversos parámetros *in situ* y la toma de muestras tanto en el acuífero como en la laguna Conceja. La tercera etapa corresponde al trabajo de laboratorio, cuyo objetivo ha sido el análisis de los parámetros físico-químicos de las muestras recogidas y diversos experimentos de incubación. La cuarta fase consistió en el tratamiento de los datos mediante diversas técnicas como la modelización hidrogeoquímica y la modelización del flujo y del transporte de nitrato con los datos existentes recopilados durante los trabajos de gabinete.

## **VI.1. TRABAJOS DE GABINETE**

### **VI.1.1. Recopilación y análisis bibliográfico**

#### **VI.1.1.1. Análisis bibliográfico**

Se han recopilado todos los trabajos publicados sobre el acuífero del Campo de Montiel y las lagunas de Ruidera y toda la documentación relacionada con el área de estudio, desde un punto de vista geológico, hidrogeológico y de calidad química.

Asimismo, se llevaron a cabo diversas búsquedas bibliográficas relacionadas con los aspectos más importantes tratados en esta Tesis Doctoral, que fueron completadas a lo largo del desarrollo de la misma. En inglés se reflejan las palabras clave utilizadas en las búsquedas:

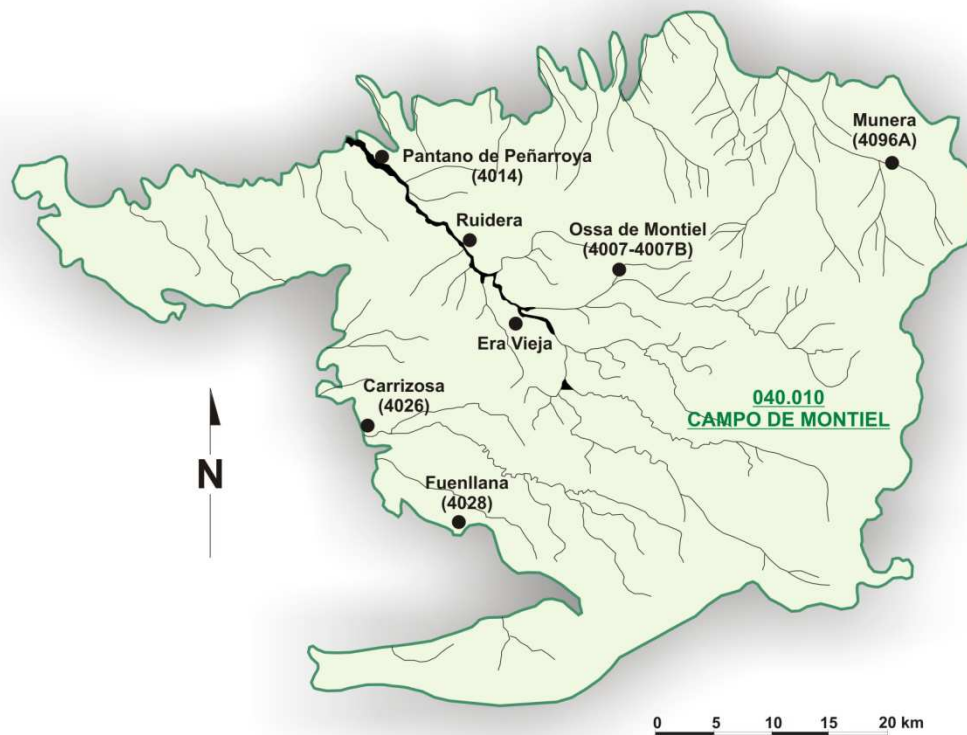
- Procesos hidrogeoquímicos que explican la caracterización hidroquímica del agua subterránea en acuíferos carbonatados: *hydrochemical processes carbonate aquifers, calcite dolomite dissolutions karst aquifers, dedolomitization, hydrochemical modelling NETPATH*, etc.
- Análisis de series temporales de datos climáticos y registros históricos de calidad química: *time series analysis, long term changes in karst aquifers*, etc.

- Modelización del flujo y transporte de nitrato en acuíferos fracturados o karstificados con MODFLOW: *groundwater flow modelling fractured aquifers MODFLOW, nitrate transport modelling MODFLOW, solute transport in karst aquifers*, etc.
- El efecto del cambio climático en la agricultura, los recursos hídricos y la lixiviación de nitrógeno: *effects climate change nitrogen cycle, climate change agriculture, emissions scenarios, impact climate change groundwater resources*, etc.
- Intercambios de flujo entre el agua superficial y subterránea y su incidencia en el balance de nutrientes: *surface groundwater interactions, groundwater seepage lakes, surface groundwater exchange, groundwater contributions lakes, groundwater nutrient loading lakes*, etc.
- Determinación del origen de la contaminación por nitrato en acuíferos mediante el uso de los isótopos estables del nitrato: *stable isotopes nitrate aquifers, sources nitrate aquifers, <sup>15</sup>N <sup>18</sup>O nitrate aquifers, sources nitrate, NO<sub>3</sub>:Cl ratios, nitrate pollution, agricultural nitrate sources aquifers*, etc.
- Metodologías existentes para calcular tasas de desnitrificación en acuíferos: *denitrification rates aquifers, denitrification rates nitrate gradients, denitrification modelling NETPATH, denitrification rates discharge areas, riparian denitrification rates*, etc.
- Retención de nitrógeno en lagos mediante el balance de masas y los factores de control que lo gobiernan: *water balance lakes, nitrogen mass balance approach lakes, nitrogen retention lakes, denitrification mass balance lakes*, etc.
- Tasas de desnitrificación, nitrificación y amonificación en lagos y sus factores de control: *isotope pairing technique lakes, denitrification rates IPT lakes, nitrification ammonification rates N-Serve lakes*, etc.

### VI.1.1.2. Recopilación de datos existentes

#### VI.1.1.2.1. Datos climatológicos

Los datos de precipitación y temperatura se han obtenido en el Instituto Nacional de Meteorología (INM), habiéndose trabajado con diversas estaciones pluviométricas del Campo de Montiel, en función de su ubicación y de la longitud de las series de datos de que disponía cada una. Las estaciones seleccionadas fueron: Pantano de Peñarroya (4014), Fuenllana (4028), Ossa de Montiel (4007-4007B), Carrizosa (4026) y Munera (4096A), (Figura 6.2). Las series históricas recopiladas abarcan un periodo de tiempo desde el inicio de medida de los datos en cada estación hasta el año hidrológico 2007/2008 (Tabla 6.1).



*Figura 6.2. Ubicación de las estaciones termopluviométricas analizadas.*

La ausencia de algunos datos puntuales en las series históricas anteriores, hizo necesario completarlas mediante la metodología de imputación múltiple, utilizando el algoritmo

EMB de máxima verosimilitud (Benítez-Gilabert & Álvarez-Cobelas, 2008), que emplea el paquete estadístico Amelia II (Hornik *et al.*, 2006) y que se puede descargar gratuitamente de la página <http://gking.harvard.edu/amelia/>. Asimismo, este programa se ha utilizado para reconstruir los datos ausentes de niveles piezométricos y de calidad de los pozos, corrientes superficiales aledaños a la laguna Conceja, así como datos de nivel y calidad de la propia laguna. Para comprobar la calidad de la reconstrucción de las series se procedió a la realización de análisis de correlaciones cruzadas entre las mismas, comprobándose la buena correlación para un desfase cero.

Código estación	Serie	
	Precipitación	Temperatura
Pantano de Peñarroya (4014)	1957/58 a 2007/08	1967/68 a 2007/08
Fuenllana (4028)	1962/63 a 2007/08	1963/64 a 2007/08
Munera (4096A)	1961/62 a 2007/08	1959/60 a 2007/08
Ossa de Montiel (4007-4007B)	1973/74 a 2007/08	1981/82 a 2007/08
Carrizosa (4026)	1973/74 a 2007/08	—

**Tabla 6.1.** Series históricas recopiladas para cada estación. Fuente: Instituto Nacional de Meteorología (INM) (Anexo I).

Asimismo, se han recopilado los datos de las estaciones meteorológicas de Era Vieja y de Ruidera (Figura 6.2), controladas ambas por la guardería del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera. La estación de Era Vieja, próxima a las lagunas Conceja y Tomilla, solamente presenta datos de precipitación, temperatura y evaporación desde 2003 hasta 2010, mientras que la estación de Ruidera dispone de datos de precipitación desde 1995 hasta 2010. La globalidad de los datos recopilados se muestra en el Anexo I.

#### **VI.1.1.2.2. Datos piezométricos y de calidad química de pozos, sondeos y manantiales y caudales de estaciones de aforo**

Los datos de niveles piezométricos y de calidad química de diferentes pozos, sondeos y manantiales se obtuvieron de las redes de control del IGME y de la CHG. En el acuífero del Campo de Montiel, la mayoría de los pozos y sondeos están asociados a usos



agrícolas, y sólo algunos son utilizados para abastecimiento. A menudo, los diferentes organismos oficiales incorporan los pozos ya existentes a las redes de control por razones económicas. Esto explica la baja densidad de puntos en aquellas áreas no agrícolas, como la zona SE del acuífero.

Se recopilaron un total de 129 puntos de control piezométrico, la mayoría con frecuencia mínima bianual: una en aguas altas entre los meses de marzo-abril (después de la recarga de las precipitaciones producidas en otoño-invierno) y otra en aguas bajas en el mes de septiembre, después del estiaje. Algunos puntos presentan cuatro medidas anuales, una por cada estación climática. Los datos de calidad de los 84 puntos de control recopilados presentan una frecuencia menor, con una o dos medidas anuales. La bondad de los análisis químicos se valoró mediante el cálculo del balance iónico aplicando la fórmula de Custodio & Llamas (1983), en base a su conductividad eléctrica. De forma general, se ha considerado un error de  $\pm 10$  como el valor máximo aceptable. Solamente, seis muestras con un error superior fueron eliminadas. En el Anexo II se detallan los datos piezométricos de los puntos de control de las redes mencionadas y los mapas de ubicación de dichos puntos. En el Anexo III se muestran los datos y los mapas de las redes de calidad. Asimismo, se recogieron los datos de piezometría mensual de dos pozos (Peñarrubia y Sabinar-Navarros), medidos desde el mes de febrero de 2007 y de los niveles de las lagunas de Ruidera, medidos y controlados por el personal de la guardería del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera. Además, los datos de caudal de las estaciones de aforo de La Cubeta, Puerto de Vallehermoso y Embalse de la Cabezuela se obtuvieron de los anuarios de aforo publicados en la página *web* del CEDEX, los cuales se detallan en el Anexo II.

<http://hercules.cedex.es/anuarioaforos/afo/estaf-datos.asp?indroea=4004>.

#### **VI.1.1.2.3. Tipos de cultivo y superficies de regadío**

Los datos de la evolución histórica de las especies cultivadas y las superficies de secano y regadío de cada población ubicada en el Campo de Montiel están recogidos en la página *web* de la Junta de Comunidades de Castilla la Mancha (<http://pagina.jccm.es/agricul/paginas/agricultura-ganaderia/cifras/supculmuni.htm>). De esta base de datos se han extraído los datos de superficies agrícolas por tipo de cultivo y

el número de hectáreas pertenecientes a cultivos de secano y regadío desde 1998 hasta 2008 en las poblaciones pertenecientes al Campo de Montiel (Anexo IV).

### **VI.1.2. Calibración de la instrumentación**

La calibración y puesta a punto de la instrumentación es un paso previo necesario para la obtención de datos finales fiables. Esta fase se inició con el acondicionamiento del laboratorio de análisis del Departamento de Biología Ambiental del Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC), la reposición de reactivos y materiales instrumentales y la revisión de toda la instrumentación necesaria con el fin de comprobar su correcto funcionamiento. Posteriormente, se procedió a la calibración de los aparatos utilizados en el campo y a la calibración y verificación de los equipos utilizados en el laboratorio, mediante la renovación de patrones y curvas de calibrado.

## **VI.2. TRABAJOS DE CAMPO**

Los trabajos de campo de la presente Tesis Doctoral se llevaron a cabo por una parte en la laguna Conceja y su entorno y por otra, se recogieron muestras de agua subterránea del acuífero mediante la realización de varias campañas de muestreo.

El estudio en la laguna Conceja se llevó a cabo desde marzo de 2007 a diciembre de 2008, con una periodicidad mensual. Se recogieron muestras de agua en la laguna a diferentes profundidades, en las corrientes superficiales de entrada y salida y en pozos aledaños a la misma. Se midieron *in situ* variables como: pH, temperatura, oxígeno disuelto y conductividad de las muestras de agua recogidas, el nivel piezométrico de los pozos, el nivel de la laguna y el caudal de las corrientes superficiales de entrada y salida de la laguna. Además, se recogieron muestras mensuales de la interfase agua-sedimento del fondo de la laguna Conceja desde noviembre de 2007 a diciembre de 2008.

En el resto del acuífero, se realizaron tres campañas de muestreo para la recogida de muestras de agua subterránea. El objetivo principal fue determinar el origen del nitrato presente en las aguas subterráneas del Campo de Montiel, presumiblemente agrícola.

Las muestras de agua se recogieron en la cabecera del sistema lagunar, área donde se ubican las mayores superficies de cultivo. Estas campañas de muestreo se realizaron coincidiendo con diferentes fases del ciclo agrícola: fase de presiembra (noviembre de 2007), fase de siembra (abril de 2008) y fase de recogida de la cosecha (julio de 2009). Previamente, se llevaron a cabo dos campañas de reconocimiento en las que se seleccionaron los puntos de agua que reunían las condiciones óptimas para el estudio.

### **VI.2.1. Laguna Conceja**

#### **VI.2.1.1. Análisis de variables físico-químicas**

La medida de la temperatura y la conductividad en la columna de agua de la laguna se llevó a cabo mediante el uso de una sonda multiparamétrica CTD SBE19plus previamente calibrada (Figura 6.3a), la cual lleva incorporado un sensor para la medida simultánea de oxígeno disuelto SBE43, ambos de la marca SEA-BIRD ELECTRONICS, INC.

a)



b)



*Figura 6.3. Instrumentación de campo para aguas superficiales: a) sonda multiparamétrica CTD SBE19plus; b) molinete digital marca GLOBAL WATER.*

La medida de los caudales en las corrientes superficiales de entrada y de salida se realizó con un molinete digital marca GLOBAL WATER, modelo FP101 Flow Probe (Figura 6.3b). Además, el nivel freático de los pozos aledaños a la laguna se midió con una sonda de nivel marca NORDMEYER.

La determinación *in situ* de las diferentes variables físico-químicas de las muestras de agua recogidas se llevó a cabo mediante la utilización de dos sondas portátiles de la marca CRISON, modelo 507 para el pH y la temperatura, y modelo 524 para la conductividad. Todas las sondas fueron calibradas antes de cada jornada de trabajo.

### VI.2.1.2. Toma de muestras

#### VI.2.1.2.1. Toma de muestras de agua

El muestreo en la laguna Conceja se realizó en un punto central de la laguna, marcado previamente con una boya fija, al cual se accedía mediante una barca tipo zodiak (Figura 6.4a). Para la recogida de muestras de agua en la laguna a diferentes profundidades se utilizó una botella oceanográfica de PVC tipo *Niskin* de 5 l, lastrada para favorecer su descenso vertical (Figura 6.4b).

a)



b)



**Figura 6.4.** Instrumentación utilizada en la laguna: a) lancha Zodiac; b) botella oceanográfica tipo *Niskin*.

Se tomaron muestras de agua en superficie y a 2 m, 4 m, 6 m, 8 m, 10 m, 12 m y 14 m. Dado que la profundidad se mide desde la superficie de la lámina de agua, el muestreo a 14 metros sólo se realizó en aquellas campañas en las que la laguna estaba completamente llena.

Las corrientes superficiales de entrada (manantial del Ossero y arroyo del Ossero) y los canales de drenaje (salida Conceja-Tomilla y Baño de las Mulas) se muestrearon directamente en la zona intermedia del cauce, lejos de las orillas y evitando poner en suspensión los materiales depositados.

Asimismo, se recogieron muestras de agua en los pozos aledaños a la laguna (Besana, Chalet de Madera, Ossero y La Serna) mediante un tomamuestras o directamente del grifo acoplado a la bomba instalada en cada pozo, en este último caso dejando correr el agua previamente.

Todas las muestras de agua se tomaron en botellas de polietileno de 2 l (lavadas previamente en el laboratorio con ácido clorhídrico diluido 1:10 y aclaradas varias veces con agua de tipo MiliQ), manteniéndolas en la oscuridad y refrigeradas hasta su traslado al laboratorio al finalizar la campaña.

#### **VI.2.1.2.2. Toma de muestras en la interfase agua-sedimento**

La recogida de las muestras en la interfase agua-sedimento tuvo como objetivo cuantificar los procesos biogeoquímicos del nitrógeno en la laguna Conceja mediante la técnica del IPT y la cuantificación de los procesos de amonificación y nitrificación mediante el uso del reactivo específico de *N-Serve* inhibidor de la nitrificación. Para ello, se recogieron 16 *cores* por muestreo en la interfase agua-sedimento del fondo de la laguna con un aparato toma *cores* (Figura 6.5a) de la casa UWITEC (Austria).

Los *cores*, cilindros de plexiglás de 5,5 cm de diámetro interno y 60 cm de longitud, fueron tomados procurando que el sedimento estuviera inalterado y que éste ocupara una altura mínima comprendida entre 8-25 cm (Figura 6.5b). Además, se recogieron 15 l de agua del fondo de la laguna en contenedores de polietileno, necesarios para la

elaboración del experimento. Los *cores* se conservaron en frío hasta su traslado al laboratorio en el mismo día del muestreo, teniendo especial cuidado en preservar la estructura del sedimento recogido.

a)



b)



**Figura 6.5. Instrumentación: a) aparato de toma de muestras de sedimento; b) detalle de un “core” recogido en la interfase agua-sedimento.**

## **VI.2.2. Acuífero del Campo de Montiel**

### **VI.2.2.1. Análisis de parámetros *in situ***

La determinación *in situ* de las variables físico-químicas de las muestras de agua recogidas se llevó a cabo mediante dos sondas portátiles de la marca CRISON, modelo 507 para el pH y modelo 524 para la conductividad. La temperatura y el oxígeno disuelto se determinaron mediante el uso de las sondas portátiles YSI 58 e YSI 550A, de la marca YELLOW SPRINGS INSTRUMENTS Co (Figura 6.6a y b). Todas las sondas portátiles fueron calibradas al inicio de cada jornada de trabajo. El nivel piezométrico de los pozos y piezómetros se midió con una sonda de nivel marca NORDMEYER (Figura 6.6c). Las coordenadas y la altitud (orientativa) de cada pozo se midieron con un GPS Garmin modelo ETrex™ Summit (Figura 6.6d). Esos valores de altitud se corrigieron con los reflejados en los mapas topográficos del área de estudio.



a)



b)



c)



d)



**Figura 6.6. Instrumentación de campo para aguas subterráneas:** a) oxímetro YSI 58; b) oxímetro YSI 550A; c) sonda piezométrica NORDMEYER; d) altímetro GPS Serie Garmin a la derecha de la foto.

#### VI.2.2.2. Toma de muestras de agua

Durante las campañas de presiembra y siembra, las muestras de agua subterránea se recogieron con botellas tomamuestras de PVC tipo *bailer*, marca NORDMEYER, en el primer metro de la zona saturada (Figuras 6.7a y b). Los pozos y piezómetros muestreados en ambas campañas fueron los numerados del 1 al 22 (Capítulo X, Figura 10.1). El pozo 6 solamente pudo medirse en la campaña de presiembra debido a problemas técnicos. En la campaña de recogida de la cosecha, se utilizó una bomba sumergible marca GRUNDFOS, modelo MP1, tomándose la muestra de agua subterránea en aquellos niveles en los que el valor de  $O_2$  era inferior a  $2 \text{ mg l}^{-1}$ , puesto que se alcanzan condiciones más favorables para el proceso anaerobio de desnitrificación por debajo de dicha concentración de  $O_2$  (Figuras 6.7c, d, e y f). Los

pozos y piezómetros muestreados en esta última campaña fueron: 3, 4, 5, 8, 17, 18, 20, 21, 24, 25, 26, 27, 29, 30 y 31 (Capítulo X, Figura 10.1).



**Figura 6.7. Procedimiento de recogida de muestras de agua subterránea:** a) y b) recogida de muestras con botella tomamuestras de tipo “bailer”; c) medida de la concentración de oxígeno disuelto; d), e) y f) recogida de muestras con una bomba sumergible GRUNDFOS MPI; g) botellas para la recogida de muestras para análisis de elementos mayoritarios y nutrientes; h) botellas para la recogida de muestras para análisis de los isótopos estables del nitrato; i) botellas para la recogida de muestras para la realización del experimento de desnitrificación en el laboratorio.



Para la toma de una muestra representativa del acuífero es necesaria la extracción de 3 a 5 volúmenes del pozo (U.S. EPA, 2012). En este estudio, esto no ha sido factible debido a que: (1) el vaciado del pozo en las zonas kársticas puede producir el desprendimiento de las paredes del pozo o del piezómetro, pues solamente están entubados los primeros metros del mismo; y (2) existen limitaciones técnicas del equipo de muestreo. El tiempo necesario para la extracción de volúmenes de agua de hasta 80 m<sup>3</sup> en los puntos de muestreo con la bomba GRUDFOS MP1, con un caudal de extracción entre 1-2 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, sería muy elevado y no asumible, debiendo considerar también el tiempo de recuperación del pozo. Tampoco pueden usarse bombas sumergibles más potentes, puesto que su mayor diámetro impediría introducirlas en los piezómetros y, además, pondrían en peligro la estabilidad de sus paredes.

Se recogieron tres tipos de muestras:

- a) Muestras para análisis de elementos mayoritarios y nutrientes; fueron recogidas en botellas de polietileno de 2 l y preservadas en frío hasta su traslado al laboratorio (Figura 6.7g).
- b) Muestras para análisis de los isótopos de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del  $\text{NO}_3^-$ ; se recogieron en botellas de polietileno de 1 l provistas de tapón de seguridad para preservar las muestras de la entrada de aire exterior, manteniéndolas congeladas hasta su análisis (Figura 6.7h).
- c) Muestras para experimento de desnitrificación; durante la última campaña de muestreo, de recogida de la cosecha, se recogieron tres réplicas de agua subterránea por cada punto de muestreo en botellas de vidrio de 250 ml de capacidad para la realización de un ensayo de desnitrificación en el laboratorio (Figura 6.7i). Las botellas se rellenaron hasta el borde y fueron selladas con un tapón tipo Septum para evitar el intercambio gaseoso.

### VI.3. TRABAJOS DE LABORATORIO

#### VI.3.1. Análisis de elementos mayoritarios y nutrientes

La determinación de la concentración de los elementos mayoritarios se realizó únicamente en las muestras de agua subterránea. Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Aguas Residuales del Museo Nacional de Ciencias Naturales, situado en la finca La Poveda (CSIC). Los iones mayoritarios ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) se analizaron según las técnicas de volumetría y colorimetría propuestas por APHA (1998) (Anexo V, Figura 6.8).

c)



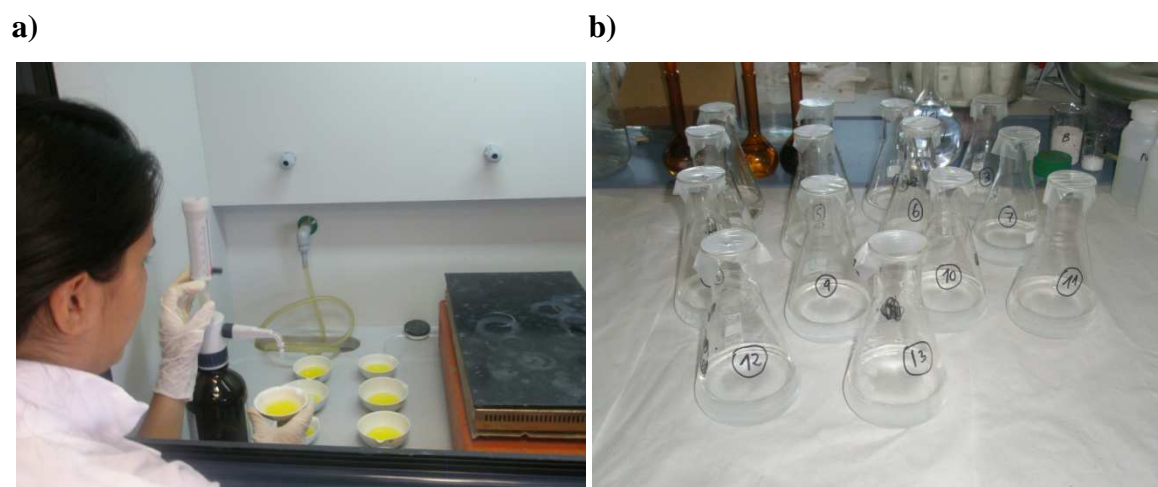
d)



*Figura 6.8. Determinación de a) calcio y b) magnesio por titulación, apreciándose en ambos los virajes de color.*

El agua fue filtrada con un equipo de filtrado marca Millipore a través de membranas de  $0,45\ \mu\text{m}$  de tamaño de poro para el análisis de nutrientes (excepto para la determinación del nitrógeno total). La determinación de la concentración de nutrientes se realizó tanto en las muestras de agua recogidas en la laguna Conceja y en los pozos y corrientes superficiales aledaños (Anexo VI) dentro de las siguientes 24 horas, como en las muestras de agua subterránea recogidas en los pozos y piezómetros de la cuenca de cabecera (Anexo V) dentro de la primera semana de recogida de las mismas. Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Química del Grupo de Biogeoquímica de Ecosistemas del Museo Nacional de Ciencias Naturales (CSIC). Se analizaron las concentraciones de nitrato, nitrito, amonio, carbono orgánico disuelto (COD), nitrógeno

total (NT), nitrógeno total disuelto (NT<sub>d</sub>) y ortofosfato presentes en las muestras. Los análisis se efectuaron por espectrofotometría con un equipo PERKIN-ELMER LAMBDA-35. El NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Figura 6.9a) se analizó siguiendo la técnica propuesta por Rodier (1990), el COD se analizó mediante la técnica propuesta por Cuthbert & Del Giorgio (1992) y Rasmussen *et al.* (1989), y el NT y NT<sub>d</sub> se determinó siguiendo las indicaciones de Bachmann & Canfield (1996). Las técnicas utilizadas para la determinación de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Figura 6.9b), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> siguieron las indicaciones de APHA (1998).



**Figura 6.9. Proceso de análisis de:** a) nitrato, en el que se observa la reacción de los nitratos presentes en la muestra de agua al añadir salicilato de sodio, cambiando la tonalidad a amarillo, más intenso cuanto mayor es el contenido de nitratos, determinados posteriormente por espectrofotometría; b) amonio, en el que las muestras se dejan reposar para que el reactivo “Nessler” reaccione con el amonio presente en la muestra de agua, formando un complejo cuyo color se mide por espectrofotometría.

### **VI.3.2. Análisis de los isótopos estables del nitrato**

Los análisis de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato se llevaron a cabo en el Laboratorio de Isótopos Medioambientales (EIL) de la Universidad de Waterloo (Canadá). Las muestras de  $\delta^{18}\text{O}$  fueron preparadas mediante el método del nitrato de plata (Silva *et al.*, 2000). Los resultados, indicados en notación delta ( $\delta$ ) en unidades por mil (‰), se definen como:

$$\delta_S (\text{‰}) = [(R_S - R_{ST})/R_{ST}] \cdot 1000$$

donde  $R_S$  son las relaciones isotópicas de la muestra ( $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) y  $R_{ST}$ , las del estándar (Anexo V). Los estándares internacionales (patrones de referencia) son aire atmosférico para los isótopos de nitrógeno y VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water, que representa la composición isotópica del agua del mar) para los isótopos de oxígeno.

### **VI.3.3. Experimentos de incubación**

#### **VI.3.3.1. Incubación de muestras de agua de la laguna: cuantificación de procesos biogeoquímicos del N**

##### **VI.3.3.1.1. *Incubación de muestras para cuantificar el proceso de desnitrificación***

La incubación de las muestras para la determinación de la tasa de desnitrificación se realizó mediante la técnica del Isotope Pairing Technique (IPT) (Nielsen, 1992). Se introdujeron ocho *cores* abiertos con muestra de la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja en un tanque de incubación, previamente relleno con 10 l de agua del fondo lagunar. Para su estabilización térmica, antes de los experimentos de incubación los *cores* fueron pre-incubados en la oscuridad a la temperatura *in situ* de las muestras, durante un tiempo de 2 h. La columna de agua de cada *core* se mezcló mediante unos imanes recubiertos de Teflon, activados mediante imanes externos, ambos situados 6 cm por encima de la superficie del sedimento y que funcionaban a 300 r.p.m. Pasado este tiempo, se midió la concentración de oxígeno disuelto de cada *core*.

Una vez preincubados, se cogieron 30 ml de agua de cada *core* y del bidón del agua tomada del fondo lagunar y se analizó la concentración de nitrato inicial de cada uno de ellos. Posteriormente, se inició la incubación añadiendo una concentración de 2,63 ml de una solución madre de  $^{15}\text{N}$  marcado, de 0,05M  $\text{K}^{15}\text{NO}_3^-$  (98%,  $^{15}\text{NO}_3^-$ , ISOTEC) a cada *core*, asegurándose así de que aproximadamente el 30% del nitrógeno total presente en el *core* era  $^{15}\text{N}$  marcado. Los *cores* fueron rellenados hasta el borde con agua del fondo lagunar. Se dejaron agitando en la oscuridad durante un periodo de 40

min, para facilitar la mezcla total de la columna de agua. Después de ese tiempo, se tomaron otros 30 ml de la columna de agua de cada *core* para analizar nitrato y calcular el enriquecimiento de  $^{15}\text{N}$  producido (Figura 6.10a). Posteriormente, se taparon todos los *cores*, verificándose que no quedaran burbujas de aire en su interior, siendo éste el momento  $t = 0$  en el que se inició la medida.



**Figura 6.10. Experimentos de incubación: a) toma de muestras de agua después del enriquecimiento; b) toma de muestras de “exetainers” para analizar la composición isotópica del  $\text{N}_2$ .**

Después de la incubación, de los ocho *cores* iniciales, cuatro de ellos se sacrificaron para actuar como muestras control. Se procedió a la agitación de los mismos durante 4 min para realizar la mezcla entre agua y sedimento, especialmente en los centímetros iniciales de la superficie del sedimento, favoreciendo así la distribución homogénea del  $\text{N}_2$  marcado producido por desnitrificación. Después del reposo de los *cores* durante 1-2 min para la deposición de las partículas de sedimento, se recogieron muestras de agua de la mezcla en *exetainers* de cristal de 12 ml (Labco Exetainer, 839W), introduciendo el tubo abierto en el *core*, llenándolo hasta el borde y procediendo a su cerrado dentro del *core*, comprobando que no quedaran burbujas de aire en su interior. Se recogieron dos *exetainers* por *core* (Figura 6.10b), etiquetándolos correctamente, en los que previamente se habían introducido unas gotas de  $\text{ZnCl}_2$  (50% peso/volumen) para paralizar la actividad bacteriana de las bacterias desnitrificantes. Posteriormente, se

recogieron 100 ml de la mezcla de agua sedimento para analizar  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y COD, para comprobar si alguna de dichas variables actuaba como factor de control del proceso.

También se midió la densidad del sedimento, variable necesaria para los cálculos de desnitrificación. Para ello, se recogieron aproximadamente 50 g de la muestra de sedimento en una cápsula previamente tarada y se registró el peso exacto inicial. Posteriormente, se introdujo la cápsula con el sedimento en una estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 24-48 h hasta su completo secado, pesándose la cápsula posteriormente. El cálculo de la densidad se realizó introduciendo el sedimento en una probeta, anotando el peso y el volumen de la muestra. Posteriormente, se añadieron 5 ml de agua y se anotaron el peso y el volumen finales.

La densidad se calculó de la siguiente forma:

$$d = (p_a - p_d) / (vol_a - vol_d)$$

siendo:

d: densidad ( $\text{g ml}^{-1}$ )

$p_a$ : peso antes de añadir 5 ml de agua (g)

$vol_a$ : volumen que ocupa la muestra antes de añadir 5 ml de agua (ml)

$p_d$ : peso después de añadir 5 ml de agua (g)

$vol_d$ : volumen que ocupa la muestra después de añadir 5 ml de agua (ml)

La porosidad se calcula de la siguiente manera:

$$p = (p_h - p_s) * d / p_h$$

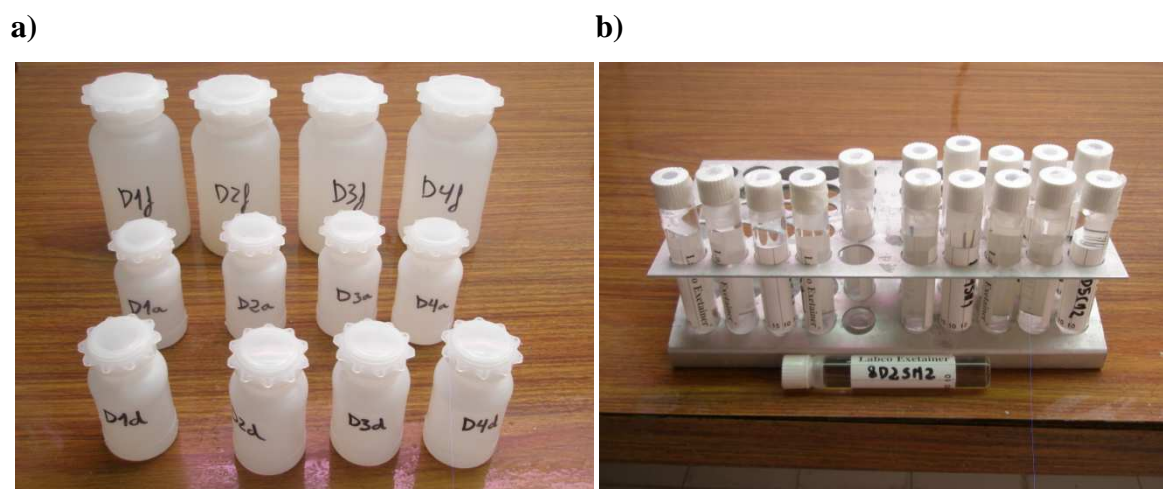
siendo:

$p_h$ : peso húmedo (g)

$p_s$ : peso seco (g)

d: densidad ( $\text{g ml}^{-1}$ )

Los otros cuatro *cores* iniciales se dejaron tapados y agitándose en la oscuridad durante 48 h, anotándose el tiempo total de la incubación en cada caso. Después de ese tiempo, se procedió del mismo modo que con las muestras control, agitando el *core* para facilitar la mezcla de agua y sedimento, tomando dos muestras por *core* en *exetainers* y recogiendo 100 ml de la mezcla agua-sedimento para realizar los análisis de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y COD. Finalmente, también se dejaron reposar los *cores* para la medida de la porosidad del sedimento. El total de muestras de agua recogidas durante el experimento de desnitrificación se muestra en la Figura 6.11.



**Figura 6.11.** Muestras recogidas en: a) botellas de polietileno para analizar nutrientes antes y después del enriquecimiento y al final de la incubación; b) en “exetainers” para analizar la composición isotópica de  $\text{N}_2$  al principio y al final de la incubación.

Para extraer hacia la fase gaseosa el  $\text{N}_2$  disuelto ( $^{29}\text{N}_2$  y  $^{30}\text{N}_2$ ) en el agua de cada *exetainer*, tanto de las muestras control como de las muestras incubadas, se introdujo un volumen conocido de He. Para ello, se extrajeron 6 ml de agua y se reemplazaron por un volumen equivalente de He, sacándose el agua ml a ml con una jeringa a través de la goma *septum* del *exetainer*. Posteriormente, los *exetainers* se agitaron vigorosamente durante 5 min, después de los cuales más del 98% del  $\text{N}_2$  se trasladó en la parte superior del vial. Estos viales se sellaron con *parafilm* y se enviaron al Laboratorio Isotópico de la Universidad de Cornell, en Ithaca (Nueva York), donde se analizó la concentración de  $^{29}\text{N}_2$  y  $^{30}\text{N}_2$  mediante espectrometría de masas.



Las tasas de desnitrificación fueron calculadas usando la formulación propuesta por Nielsen (1992) (Apartado VI.4.2.3.2).

#### **VI.3.3.1.2. Incubación de muestras para cuantificar los procesos de amonificación y nitrificación**

Las tasas de nitrificación y amonificación se calcularon mediante la incubación de *cores* de sedimento inalterados, usando un reactivo inhibidor específico del proceso de nitrificación denominado *N-Serve* (nitrapirina o 2-cloro-6-triclorometil-piridina, SIGMA), (Henriksen, 1980). Se introdujeron ocho *cores* abiertos con muestra de la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja en un tanque de incubación, previamente relleno con 10 l de agua del fondo lagunar, conservados a la misma temperatura del agua de la laguna *in situ*. Antes de la incubación, se recogieron 30 ml de agua intersticial y 150 ml de la columna de agua para medir  $\text{NH}_4^+$ , rellenándose posteriormente cada *core* con agua del fondo lagunar. De los ocho *cores* iniciales, cuatro se etiquetaron como *cores test*, añadiendo 6 ml de la disolución *N-Serve* (100 mg de *N-Serve* en 100 ml de acetona) (Figura 6.12a). De los 6 ml, 5 ml fueron distribuidos a lo largo de la columna del *core* y 1 ml en los primeros centímetros de sedimento para minimizar la distancia de difusión.

a)



b)



**Figura 6.12. Fases del experimento de incubación de amonificación-nitrificación: a) tanques de incubación y adición del reactivo “N-Serve” inhibidor del proceso de nitrificación; b) muestras recogidas en botellas de polietileno para analizar nutrientes al inicio y al final del experimento.**



El resto de los cuatro *cores* permanecieron como control, y no se les añadió ningún reactivo. Todos los *cores* fueron incubados destapados (para asegurar la condición aerobia) y en la oscuridad, a la temperatura *in situ* de recogida de la muestra, durante un periodo de 72 h, añadiendo cada día más reactivo *N-Serve* (en los *cores* test) para asegurar la inhibición del proceso de nitrificación. El periodo de incubación es necesario para obtener diferencias significativas en la concentración de amonio entre los *cores control* y los *cores test*. Pasado ese tiempo, se recogieron otros 30 ml de agua intersticial y de agua de la columna para medir  $\text{NH}_4^+$  (Figura 6.12b). La tasa de amonificación se calculó a partir de la diferencia de concentración de amonio entre el inicio y el final de la incubación en los *cores* tipo test, en los que se había procedido a la inhibición del proceso de nitrificación. La diferencia entre la concentración media de amonio en los *cores* tipo test y los *cores* control se atribuye a la tasa de nitrificación (Apartado VI.4.2.3.3).

#### **VI.3.3.2. Incubación de muestras de agua subterránea**

Las muestras fueron trasladadas al laboratorio e incubadas en la oscuridad durante una semana en una cámara de ambientes controlados, que permite mantener una temperatura constante de 15°C (temperatura del agua subterránea en el momento de su recogida). Al cabo de una semana, se procedió a la apertura de las muestras y se recogieron 50 ml de agua de las tres réplicas de cada punto, etiquetadas correctamente en envases diferentes. Una vez recogidas las muestras, se procedió al análisis de la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en cada réplica para cuantificar la tasa de desnitrificación neta en cada punto y la variabilidad de la misma.

## **VI.4. TRATAMIENTO DE DATOS**

### **VI.4.1. Trabajos de modelización**

#### **VI.4.1.1. Caracterización hidroquímica del acuífero**

El número total de puntos de control piezométrico y calidad química del acuífero del Campo de Montiel, recopilados de las dos bases de datos (IGME y CHG), fueron 74 para el periodo de estudio de 1994 a 2008 (Anexos II y III). Se realizaron mapas piezométricos para cada estación climática, con el objetivo de identificar la dirección de flujo principal.

De los 74 puntos anteriores, se seleccionaron 24 pozos y piezómetros y 4 manantiales localizados en la subcuenca hidrogeológica de cabecera de las lagunas de Ruidera, ya que es la zona en la que se ha centrado esta Tesis Doctoral. Dentro de la cuenca, se eligieron aquellos puntos situados a lo largo de las líneas de flujo que convergen y alimentan a las lagunas.

Se dispuso de más de 400 análisis desde 1994 a 2008 (Anexo VII) para la realización del estudio hidrogeoquímico de los diversos procesos que explican la evolución de la composición hidroquímica en el acuífero. Las muestras de agua subterránea se recogieron dos veces al año aproximadamente. Dado que los procesos hidrogeoquímicos identificados mostraron similitudes para las distintas campañas inter e intraanualmente, se seleccionaron como representativos los análisis de las 22 muestras de la campaña de mayo de 2002. Se escogió dicha fecha dada la buena densidad y distribución de datos.

##### **VI.4.1.1.1. *Cálculos hidroquímicos***

Los cálculos y diagramas hidroquímicos se realizaron usando el programa AQUACHEM 3.7 (Calmbach, 1997), el cual incorpora el código pHREEQC 2.16.03 (Parkhurst & Appelo, 2003). El código pHREEQC, que usa la base de datos termodinámicos WATEQ (Truesdell & Jones, 1974), se ha usado para realizar los

cálculos de especiación-solubilidad, habiéndose calculado, además, los índices de saturación de la calcita, dolomita y yeso, así como la  $p\text{CO}_2$  de las muestras. El índice de saturación de un mineral determinado se define como:

$$\text{IS} = \log (\text{PAI}/K_T)$$

siendo:

IS: índice de saturación (adimensional)

PAI: producto de actividades iónicas de la reacción en consideración (adimensional)

$K_T$ : constante de equilibrio termodinámico ajustada a la temperatura de la muestra (adimensional)

Para calcular los índices de saturación, el programa PHREEQC necesita los valores de concentración de los elementos mayoritarios, temperatura y pH, como datos de entrada del modelo. Las bases de datos del IGME y de la CHG no contenían datos de temperatura del agua subterránea, por lo que ésta se asumió igual a la temperatura media anual del aire (15°C). En las campañas de muestreo de agua subterránea realizadas durante los años 2007, 2008 y 2009 para la elaboración de esta Tesis Doctoral, los valores de temperatura se encontraban comprendidos entre 14,1-15,9°C, lo que permitió validar así la opción de tomar la temperatura media anual del aire como dato de entrada. El error producido en los índices de saturación considerando una temperatura de  $\pm 1^\circ\text{C}$  es prácticamente despreciable ( $\pm 0,015$ ). De acuerdo con Plummer *et al.* (1990) y Auqué *et al.* (2009), el rango del estado de saturación de equilibrio para la calcita y dolomita se encuentra comprendido entre los valores de  $\pm 0,4$  y  $\pm 0,5$  respectivamente, dadas las incertidumbres analíticas y los errores en el pH causados por desgasificación de  $\text{CO}_2$  durante la recogida de la muestra. El estado de saturación de equilibrio para el yeso viene indicado por la línea de saturación igual a cero.

#### **VI.4.1.1.2. Análisis estadístico**

Se ha realizado un análisis factorial con el programa STATISTICA 6.1 (StatSoft Inc, 2004) sobre 14 variables de la base de datos para el periodo 1994 a 2008 ( $n = 436$

muestras). Las variables seleccionadas fueron: pH, conductividad,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , total de sólidos disueltos (TDS) y los índices de saturación de la calcita, la dolomita y el yeso. Posteriormente, se realizó una interpretación hidrogeológica de cada factor principal asociado a los diversos procesos que controlan la evolución hidroquímica del agua subterránea en el acuífero del Campo de Montiel.

#### **VI.4.1.1.3. Modelización hidrogeoquímica**

A fin de interpretar las reacciones hidrogeoquímicas del balance de masas neto entre un agua inicial y otra final a lo largo de una misma línea de flujo, ha sido utilizado el método inverso (Capítulo III, Apartado III.2.3), usando para ello el programa NETPATHXL 1.1 (Parkhurst & Charlton, 2008), interfaz de tipo Excel del programa NETPATH 2.0. Este es un programa de ordenador Fortran77 interactivo, de dominio público, desarrollado en el Servicio Geológico de los Estados Unidos por Plummer *et al.* (1994).

El programa ha sido aplicado en las principales líneas de flujo del agua subterránea, utilizando los análisis hidroquímicos de mayo de 2002, para identificar la distribución espacial de los principales procesos hidrogeoquímicos que actúan en cada área del acuífero. Asimismo, la modelización con NETPATH se ha utilizado para identificar la variación temporal de los procesos hidrogeoquímicos para diferentes estaciones climáticas, desde 2001 a 2008, en dos líneas de flujo representativas, comprendidas entre los puntos P3-P10 (profundidad del nivel freático de 20-25m) y P17-P24 (profundidad del nivel freático de 20-35m) (Capítulo VII, Figura 7.1). Estos puntos fueron seleccionados teniendo en cuenta los niveles piezométricos, la localización de los puntos, los valores de los índices de saturación mineral calculados y el análisis de las variaciones hidroquímicas entre ambos puntos. Las concentraciones de elementos mayoritarios, el pH y la temperatura (temperatura media anual, 15°C) fueron usados como datos de entrada para el modelo de transferencia de masas. Al igual que en los cálculos hidroquímicos, se ha asumido que la temperatura del agua subterránea es igual a la temperatura media anual del aire (15°C).

Para hacer funcionar el programa NETPATH es necesario seleccionar los diferentes iones (restricciones) y las fases que expliquen la composición química de las muestras de agua inicial y final. Éstas fueron definidas en función de la composición de la roca del acuífero, para lo que se han tenido en cuenta los análisis petrográficos que figuran en la base de datos del IGME. Los iones seleccionados fueron Ca, Mg, C, S, Na y Cl. Solamente se modelizaron las fases de calcita, dolomita, yeso y halita (Capítulo II, Apartado II.2, Eqs. 7, 8, 9 y 10), a pesar de que otros procesos menos significativos podrían estar ocurriendo en el agua subterránea. Esta simplificación es necesaria, dado que reduce la complejidad de los resultados y permite una caracterización inicial de las magnitudes de los procesos que ocurren en el acuífero. Asimismo, el intercambio de CO<sub>2</sub> y el intercambio iónico entre Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> fueron incluidos en todos los modelos.

El estado de saturación del yeso y de la halita mostró que el agua subterránea estaba subsaturada en ambos minerales, por lo que en el modelo únicamente se permitió la disolución de los mismos. Debido a la naturaleza no confinada del acuífero del Campo de Montiel y dado que no existen cantidades significativas de materia orgánica dentro del acuífero, el intercambio de CO<sub>2</sub> se modelizó como un sistema abierto en las líneas de flujo someras seleccionadas. La modelización de la transferencia de masas del CO<sub>2</sub> es una herramienta útil para identificar las principales áreas de recarga y los procesos de desgasificación en las áreas más someras del acuífero. Los resultados de NETPATH con valores positivos indican disolución de la fase mineral en consideración, mientras que valores negativos indican precipitación de la fase mineral. De forma similar, las entradas de CO<sub>2</sub> en el sistema están representadas por valores positivos mientras que los valores negativos indican desgasificación. Todos los modelos incluyen el intercambio iónico para explicar el empobrecimiento de Na<sup>+</sup> con respecto al Cl<sup>-</sup> en las aguas subterráneas. Un valor positivo de Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup> en los resultados de NETPATH indica captación de Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup> y liberación de Na<sup>+</sup>, mientras que los valores negativos indican lo contrario. Finalmente, la transferencia de masas entre varias líneas de flujo ha sido explicada mediante relaciones de mezcla entre dos aguas iniciales para explicar la composición química de un punto situado aguas abajo de la línea de flujo. Normalmente, el programa NETPATH arroja múltiples resultados de modelización, por lo que la reducción del número de modelos se llevó a cabo teniendo en cuenta el estado de saturación de cada fase mineral (por ejemplo, si el modelo predice la precipitación de

una fase mineral cuando el agua está subsaturada en dicho mineral, el resultado es eliminado).

#### **VI.4.1.2. Modelización del acuífero del Campo de Montiel**

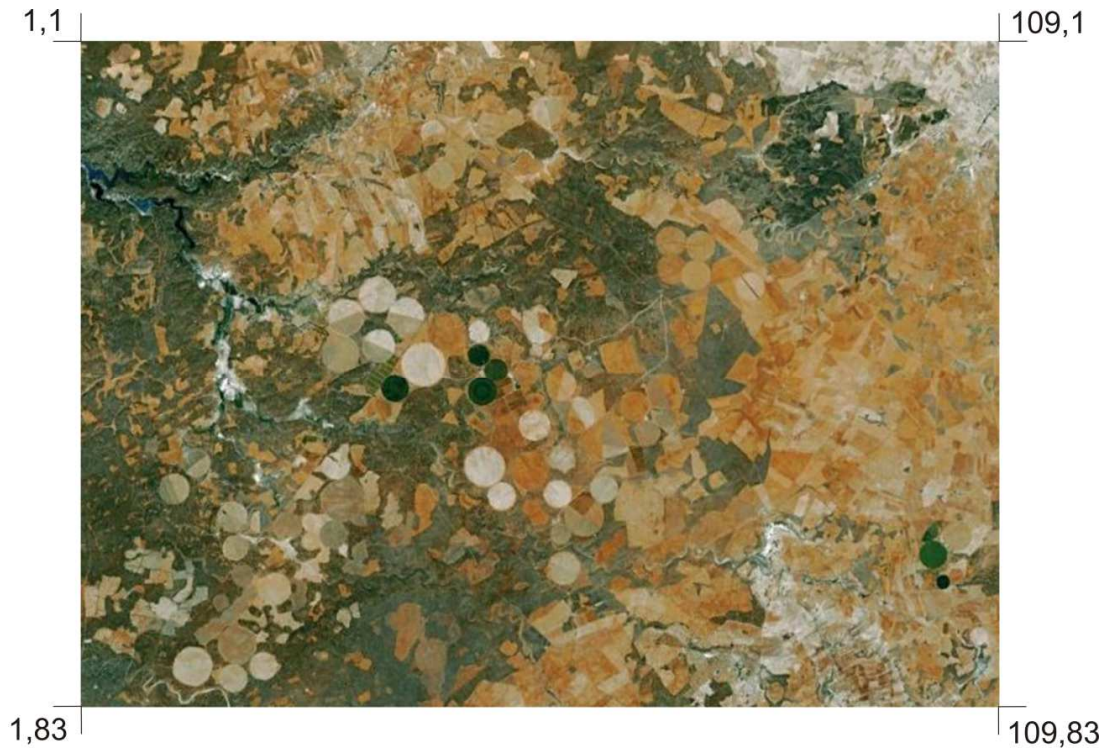
Para llevar a cabo la modelización del acuífero del Campo de Montiel, se ha utilizado el preprocesador para interfaz windows PMWIN v.5.3 (Chiang & Kinzelbach, 1993), que usa el código MODFLOW-96 v.3.3 (Harbaugh & McDonald, 1996), el cual, facilita la entrada de los datos. MODFLOW es un código de diferencias finitas, cuyo desarrollo de ecuaciones matemáticas permite definir el flujo de agua subterránea en un acuífero de medio poroso (McDonald & Harbaugh, 2003) y cuya robustez y fiabilidad han sido ampliamente probados. El postprocesador PMPATH (Chiang, 1994), que usa el código MODPATH, se ha utilizado para modelizar las direcciones y velocidad del flujo y los tiempos de tránsito en el agua subterránea. Así mismo, el código PEST (Parameter ESTimation, Doherty & Skahill, 2006) se ha usado para calcular diferentes variables como la conductividad hidráulica o la porosidad mediante el método inverso.

##### **VI.4.1.2.1. Discretización del modelo**

La malla diseñada consta de 109 columnas, 83 filas y 1 sola capa y está formada por 9047 celdas de tamaño 250 x 250 m (Figura 6.13). Las coordenadas de sus vértices se muestran en la Tabla 6.2. Las condiciones de contorno del modelo (Capítulo VIII, Figura 8.1), consideradas todas ellas como contornos impermeables, son las siguientes:

- Límite N: cauce del arroyo Alarconcillo.
- Límite SE: plano de flujo que sigue el interfluvio entre el arroyo Cañada Honda y el río Cañamares perpendicularmente a las isopiezas, bordea los afloramientos triásicos que compartimentan el acuífero y finaliza en el contacto entre los materiales triásicos impermeables y los materiales jurásicos carbonatados en las Salinas del Pinilla.

- Límite O: plano de flujo que partiendo desde la laguna Tomilla sigue el interfluvio entre el arroyo del Carril del Cojo y el arroyo de las Caleruelas, perpendicularmente a las isopiezas.

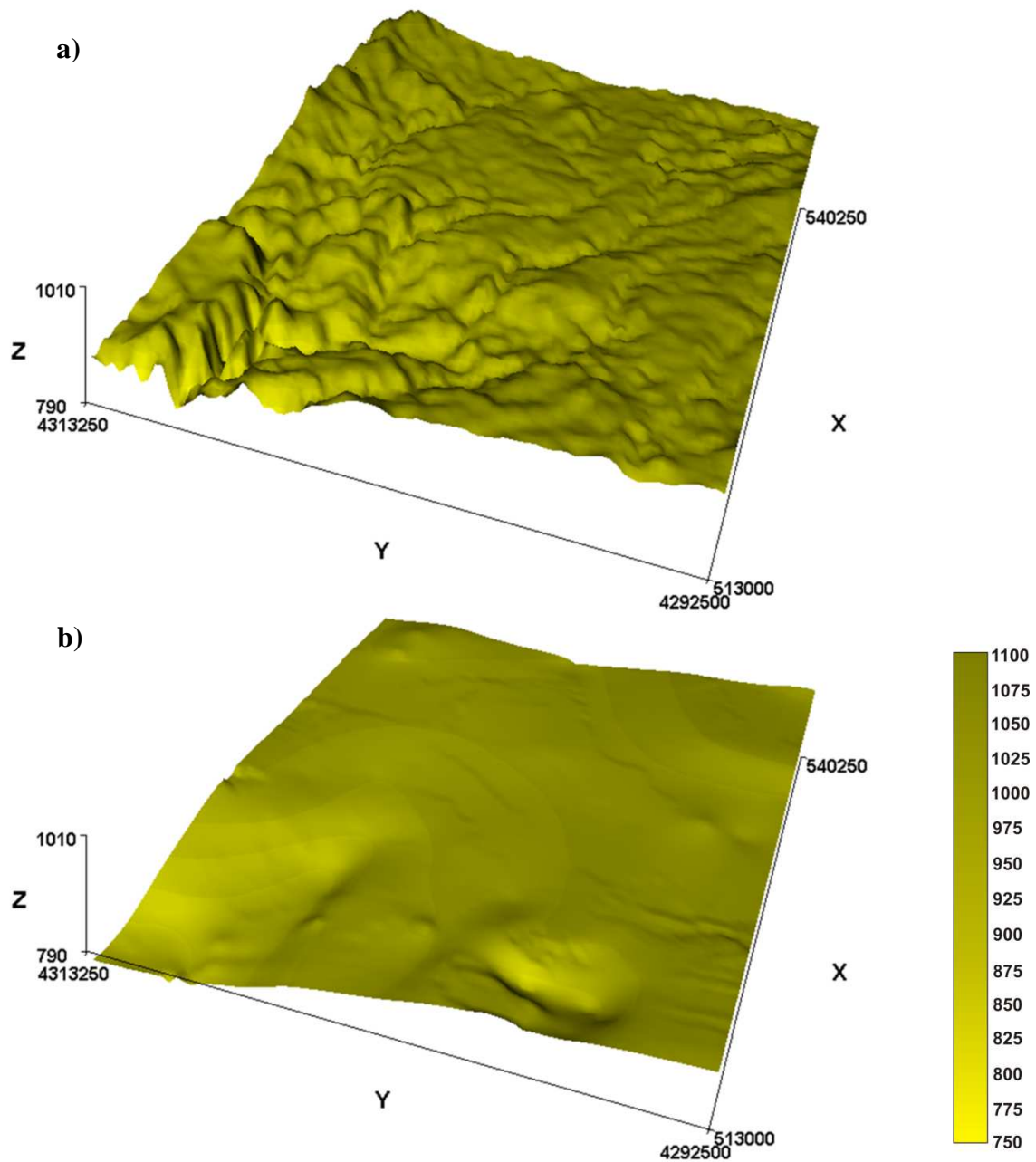


*Figura 6.13. Zona de estudio que comprende la malla del modelo, formada por 109 columnas y 83 filas.*

COORDENADAS	LONGITUD		LATITUD	
	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima
<b>UTM</b>	513000	540250	4292500	4313250
<b>Geográficas</b>	2° 51'1,2" E	2°32'7,5" E	38° 46'49,7" N	38°57'59,9" N

*Tabla 6.2. Coordenadas de los límites del modelo.*

Estos límites definen un área total modelizada de 312,8 km<sup>2</sup>. Fuera de estos límites, las celdas se consideran inactivas y no son incluidas ni en los cálculos de las ecuaciones de flujo ni en el transporte de contaminantes. El techo de la capa es la superficie topográfica obtenida a partir del modelo digital del terreno, con paso de malla de 200 m x 200 m, procedente del Instituto Geográfico Nacional (IGN). El muro corresponde al techo de los materiales impermeables del Triásico (Figura 6.14), digitalizado a partir del mapa de cotas del Triásico de Montero (1994).



*Figura 6.14. Superficies (m) de: a) topográfica de la zona de estudio; y b) del techo del Triásico.*

#### **VI.4.1.2.2. Parámetros hidrogeológicos**

Las especificaciones de la utilización de los diferentes parámetros hidrogeológicos se detallan a continuación:



**VI.4.1.2.2.1. Conductividad hidráulica**

Inicialmente, los valores de conductividad hidráulica en el Campo de Montiel se obtuvieron a partir de los datos de caudales específicos y espesores saturados de diferentes sondeos, obtenidos en el verano de 1987 (Montero, 1994), aplicando las siguientes fórmulas:

$$T = Q_e * 100$$

$$T = k * b$$

b = cota piezométrica de 1987 – cota del techo del Triásico

siendo:

T: transmisividad ( $m^2 d^{-1}$ )

$Q_e$ : caudal específico ( $m^2 d^{-1}$ )

k: conductividad hidráulica ( $m d^{-1}$ )

b: espesor saturado (m)

La distribución de la conductividad hidráulica que se obtuvo mediante este método, utilizando una interpolación con el programa Surfer tipo Kriging, variaba dentro de un rango de 0-335  $m d^{-1}$ . Al aplicar esta malla al modelo en régimen permanente, los valores de los potenciales hidráulicos iniciales no resultaron aceptables. Las isopiezas modelizadas no correspondían con la realidad. Se obtenían niveles muy bajos y se secaban muchas áreas.

Dado que el acuífero del Campo de Montiel se ha considerado históricamente homogéneo, sin un gran desarrollo kárstico, se decidió utilizar el método del medio poroso equivalente (*single continuum equivalent porous media*, Capítulo III, Apartado III.2.2.1), asignando un valor de permeabilidad medio a toda la zona. Al igual que en el caso anterior, al hacer funcionar el modelo se comprobó la ineficacia de este tipo de configuración.

Finalmente, se aplicó una modelización del tipo doble medio poroso continuo equivalente (*double continuum equivalent porous media*). Bajo esta configuración, los niveles piezométricos obtenidos resultaron correctos, ajustándose los valores de

conductividad hidráulica posteriormente durante la fase de calibración (Capítulo VIII, Apartado VIII.2.1, Figura 8.7a). Se asignaron valores de conductividad hidráulica ( $k$ ) más elevados en las líneas de flujo preferenciales que en la matriz carbonatada. A partir del mapa de la red de fracturación del Campo de Montiel (Rincón *et al.*, 2001a), se asignó un valor de conductividad hidráulica más elevado a la red de fracturas. A las zonas de contorno de las fracturas se les asignó un valor de conductividad hidráulica intermedio, mientras que a la matriz porosa se le asignaron los valores más bajos.

#### **VI.4.1.2.2.2. Porosidad**

En el acuífero de Campo de Montiel no sólo juega un papel fundamental la porosidad de la matriz, sino también la porosidad por fracturación y disolución. Al ser un acuífero libre, el agua de lluvia penetra directamente en la matriz carbonatada a favor de pequeñas fisuras de la roca, produciéndose la disolución de la matriz. Por este motivo, como en el caso de la conductividad hidráulica, se optó por asignar un valor de porosidad más elevado en los conductos preferenciales de la red de fracturación y un valor intermedio de porosidad en la matriz carbonatada. Estos valores fueron ajustados posteriormente en la fase de calibración, tal y como se describe en el Capítulo VIII, Apartado VIII.2.1, Figura 8.7b.

#### **VI.4.1.2.2.3. Zonas de drenaje (drenes)**

Los puntos o zonas de drenaje, que corresponden a los manantiales y las lagunas, han sido introducidos en la modelización mediante la asignación de categoría de drenes a ciertas celdas, asignando un valor de conductancia hidráulica (relacionado con la facilidad que ofrece el medio a dejar pasar el flujo) y el valor de la cota a la que se encuentran ubicados. El valor de conductancia fue asignado inicialmente de forma arbitraria y ajustado posteriormente en la fase de calibración (Capítulo VIII, Apartado VIII.2.1, Tabla 8.1).

**VI.4.1.2.3. Modelización del flujo de agua subterránea**

El régimen permanente simula el estado medio de equilibrio del acuífero en estado no alterado. La discretización del tiempo se ha efectuado en un único paso, en el que para la simulación del flujo se ha introducido un valor de recarga medio y se considera que no existen extracciones por bombeo. Partiendo de un valor de potencial hidráulico hipotético (980 m), el programa efectúa diferentes iteraciones hasta alcanzar el estado de equilibrio medio, en el que las entradas son iguales a las salidas más la variación en el almacenamiento.

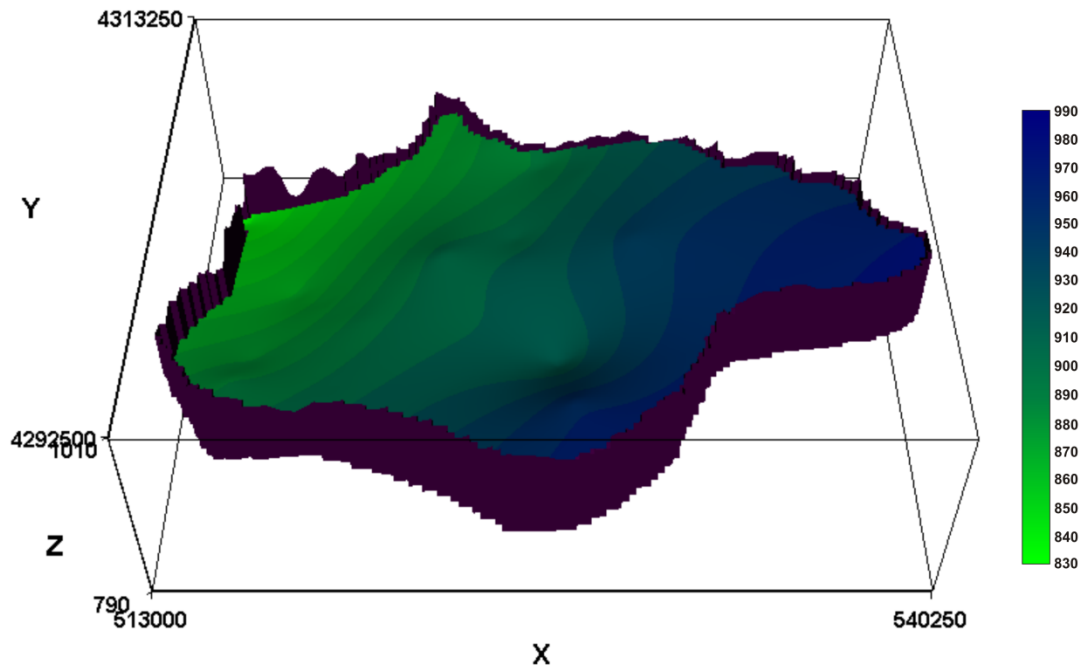
Bajo régimen transitorio, el programa simula la evolución de los niveles piezométricos del acuífero durante un periodo de tiempo determinado. En este caso, el tiempo ha sido discretizado en intervalos trimestrales desde octubre de 1997 a septiembre de 2008, comprendiendo en total 44 periodos trimestrales con tres pasos de tiempo cada uno. La selección de este periodo de tiempo para la modelización se justifica en base a que existen limitaciones asociadas al número insuficiente de datos de entrada del modelo, como caudales de manantiales, niveles piezométricos o datos de concentración de nitrato. En el acuífero del Campo de Montiel, existen datos de piezometría desde el año 1971 hasta la actualidad, sin embargo, inicialmente, el número de puntos muestreado era muy bajo. Además, en la década de los noventa se interrumpió temporal o definitivamente el muestreo de muchos de los puntos. Por este motivo, la modelización del acuífero del Campo de Montiel se inició en octubre de 1997, debido a la mejor densidad y distribución de los datos y la calidad de los mismos a partir de dicha fecha, unido a que, tras las intensas lluvias acontecidas en los años hidrológicos 1995-1996 y 1996-1997, el acuífero se encontraba lleno.

Los valores de potenciales hidráulicos iniciales, recarga y extracciones de agua utilizados en el régimen transitorio se detallan a continuación:

**VI.4.1.2.3.1. Potenciales hidráulicos iniciales**

La modelización de los potenciales hidráulicos iniciales se realizó con los niveles piezométricos de octubre de 1997, obtenidos de las bases de datos del IGME y de la

CHG. La distribución espacial de estos valores (Figura 6.15) se consiguió mediante el programa Surfer 8.0, que utiliza un método de interpolación de tipo *Kriging*. Este método geoestadístico incorpora el concepto de autocorrelación, proporcionando un valor estimado cuya varianza es mínima, lo que reduce la incertidumbre sobre los valores estimados.



*Figura 6.15. Superficie de los potenciales hidráulicos iniciales (m).*

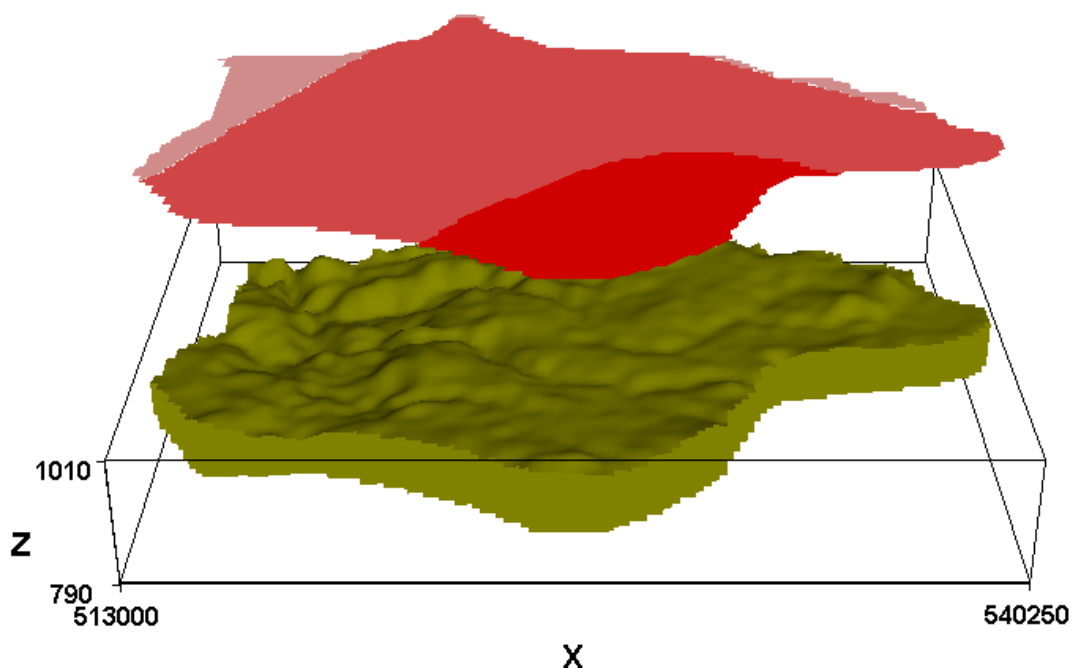
#### VI.4.1.2.3.2. Recarga

El cálculo de la recarga en el acuífero del Campo de Montiel se ha realizado a partir de los datos de precipitación y de evapotranspiración real. También se ha considerado el volumen de agua que puede retener el suelo por unidad de superficie. Este volumen es característico de cada tipo de suelo y equivale al valor de la capacidad de campo. Para este parámetro se calculó un valor de 132 mm, calculado a partir de los análisis de 14 muestras de suelo del Campo de Montiel, realizados en el Servicio de Análisis del Instituto de Ciencias Agrarias (CSIC). La capacidad de campo de los suelos del Campo de Montiel es de 32%, el índice de marchitez media de 11,9% y la densidad aparente de 1,1 gr/cm<sup>3</sup>. Las muestras de suelo se recogieron bajo diferentes cultivos (cereal, viña y monte) tomadas de los primeros 60 cm del suelo (ITAP, 2000).

A continuación se expone la metodología utilizada para el cálculo de las distintas variables.

La precipitación es la única fuente de recarga del acuífero del Campo de Montiel y adopta un gradiente decreciente desde el SE hacia el NO, como ya se ha descrito en el Capítulo V, Apartado V.2.

En una primera estimación, se elaboró un mapa de isoyetas con los datos de precipitación media de las estaciones de Ossa de Montiel, Ruidera, Peñarroya, Fuenllana y Munera. Como el modelo de flujo requiere de la existencia de una serie de datos completa, ante la imposibilidad de contar con ella para todas las estaciones, se decidió definir en el mapa tres zonas (Figura 6.16).



*Figura 6.16. Áreas de precipitación en el Campo de Montiel estimadas a partir del método de las isoyetas. Significado de los colores: rosa, precipitación igual a la estación de Ossa de Montiel; fucsia, precipitación superior en un 5,2% a la de la estación de Ossa de Montiel; rojo, precipitación superior en un 10% a la de la estación de Ossa de Montiel.*

A cada zona (Figura 6.16) se le asignó un valor de precipitación calculado a partir de la estación de Ossa de Montiel, situada en el centro del acuífero (Figura 6.2):

- Zona NO: se le asignó la precipitación mensual de la estación de Ossa de Montiel, que se ubica en dicha zona.
- Zona central: se le asignó la precipitación mensual de la estación de Ossa de Montiel más un 5,2%, en base a la precipitación media que muestra el mapa de isoyetas en esa zona.
- Zona SE: se le asignó la precipitación mensual de la estación de Ossa de Montiel más un 10%, también en base al mapa de isoyetas.

La segunda variable requerida para calcular la recarga es la evapotranspiración real (ETR). Ante la inexistencia de datos directos, se ha estimado a partir de la evapotranspiración potencial (ETP).

Para calcular la ETP, se utilizó la fórmula de Thornthwaite (1948) ya que otras fórmulas, como la de Penman-Montheit, requieren para su cálculo de otros parámetros de los que no se dispone. El método de Thornwaite permite realizar el cálculo mes a mes, habiendo utilizado para ello los datos de la estación de Ossa de Montiel:

$$ETP_{Tho} = ETP_{SC} \cdot L$$

siendo:

$ETP_{SC}$  : evapotranspiración potencial mensual sin corregir ( $mm\ mes^{-1}$ )

$L$  : factor de corrección calculado mediante la expresión  $L = Nd_i/30 \cdot N_i/12$

$Nd_i$ : número de días del mes

$(N_i)$ : número máximo de horas de sol, dependiendo del mes y de la latitud (tabulado, Allen *et al.*, 2006)

A su vez, la evapotranspiración potencial mensual sin corregir ( $ETP_{SC}$ ) se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$ETP_{SC} = 16 \cdot (10 \cdot tm/I)^a$$

siendo:

ETP<sub>SC</sub> : evapotranspiración potencial mensual sin corregir (mm mes<sup>-1</sup>)

tm : temperatura media mensual (°C)

I: índice de calor anual ( $I = \sum i$ )

$$i = (tm/5)^{1,514}$$

a : variable que se calcula según la expresión:

$$a = 675 \cdot 10^{-9}I^3 - 771 \cdot 10^{-7}I^2 + 1792 \cdot 10^{-5}I + 0,49239$$

A partir de los datos mensuales de precipitación y de ETP obtenidos según Thornthwaite, se calcularon los valores de ETR utilizando el método directo del balance hídrico en el suelo desde octubre de 1981 hasta diciembre de 2008. Este método permite obtener, además de la ETR, el déficit (DEF) y los excedentes de agua o superávit (ESC) mensuales.

El cálculo del balance hídrico en el suelo mediante el método directo permite cuantificar las variables anteriores (ETR, DEF y ESC) para una unidad de tiempo. En nuestro caso, se eligió un periodo de tiempo trimestral para el cálculo, coherente con la discretización de tiempo utilizada en el modelo. Los cálculos se realizaron para cada una de las tres áreas de precipitación diferenciadas (Anexo VIII).

En la Tabla 6.3, se sintetizan las consecuencias en el balance de las distintas condiciones de precipitación (P) y evapotranspiración potencial (ETP), considerando la capacidad de campo (Cc) y el agua almacenada en el suelo cada mes (Ru). Según Thornthwaite (1948), el valor de la escorrentía (ESC) equivale a la infiltración de agua en el terreno, en el que la mitad descargará hacia la superficie en un periodo corto de tiempo, mientras la otra mitad se considera el valor de recarga (R). En este caso no se ha tenido en cuenta, ya que la escorrentía en el acuífero kárstico del Campo de Montiel es muy baja. Como la entrada de datos al modelo es trimestral, se procedió al cálculo del valor medio de la recarga por cada estación climática, obteniendo por tanto cuatro datos anuales. Para la valoración de la recarga no se ha tenido en cuenta el efecto de las extracciones de agua por los bombeos, debido a que dichas extracciones se han incluido directamente en la modelización mediante MODFLOW. Sin embargo, sí se ha tenido en cuenta el flujo de retorno al acuífero del agua extraída por los bombeos, que se ha considerado como un 20% (Martínez-Santos *et al.*, 2008a).

Condición	Consecuencias		
$P \geq ETP$	$ETR = ETP$		
$P < ETP$	$ETR = P + Ru$	hasta $P + Ru = ETP$	
	Si $P + Ru < ETP$	$ETR < ETP$	$ETP - ETR = DEF$
	Si $Ru = 0$	$ETR = P$	
$P - (ETP + \Delta Ru) > 0$	$P - (ETR + \Delta Ru) = ESC$		

**Tabla 6.3.** Consecuencias en el balance ante distintas condiciones de precipitación y evapotranspiración potencial (ETP).

#### VI.4.1.2.3.3. Extracciones de agua por bombeo

La modelización del flujo del acuífero del Campo de Montiel requería de los datos de extracción de agua, fundamentalmente de origen agrícola, en el entorno de cada pozo ubicado en el área a modelizar. Ante la imposibilidad de obtener dicha información, se procedió a una estimación a partir de los datos de superficie agrícola y de las dotaciones de riego para cada cultivo.

Se obtuvieron los datos de superficies de cultivo de regadío en los tres municipios ubicados en el área a modelizar (Ossa de Montiel, Villahermosa y El Bonillo) de la página *web* de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (Apartado VI.1.1.2.3). Posteriormente, a cada cultivo se le asignó una dotación de riego ( $m^3 \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ) a partir de diversas fuentes: informes publicados por el SIAR, el ITAP, el SAR y la CHG sobre los regímenes de explotación del acuífero del Campo de Montiel desde los años 1997-2008 y publicaciones de la Consejería de Agricultura y del Servicio Geológico. También se utilizaron los datos de dotaciones por cultivo publicados por la CHG en los informes anuales de los regímenes de explotación de la unidad hidrogeológica de la Mancha Occidental. Los consumos hídricos para cada cultivo son aproximados, dado que no se hace distinción entre el sistema de riego y la eficiencia técnica de riego, la climatología, el suelo, las pérdidas en las redes, etc., variables muy difíciles de obtener.



El consumo total de agua por cultivo, municipio y año se obtuvo mediante la relación entre la superficie de cada cultivo en cada municipio y la dotación de riego de cada uno de ellos. Con estos datos se realizó una matriz de bombeos, teniendo en cuenta el periodo de riego de cada tipo de cultivo (cultivos de invierno o primavera), por lo que, como resultado final, se obtuvo un volumen total de extracciones mensuales de agua subterránea por municipio desde 1998 hasta 2008. Este volumen se dividió entre el número de pozos agrícolas inventariados situados dentro del mismo municipio (asumiendo que todos los pozos agrícolas extraen el mismo volumen de agua), obtenidos a partir del mapa de inventario de puntos de agua realizado por Montero (1994). Se tuvieron en cuenta únicamente los pozos perforados, que pueden extraer cantidades elevadas de agua, desechando los pozos excavados o ya en desuso. El inventario anterior se amplió con los puntos de agua identificados en las campañas de campo de reconocimiento realizadas durante la elaboración de esta Tesis Doctoral.

Esta metodología supuso una herramienta útil para la obtención de datos de extracciones mensuales de agua para uso agrícola (acorde con el ciclo de riego) de cada pozo ubicado en el área a modelizar. Los valores fueron ajustados a extracciones de forma trimestral según el planteamiento del modelo.

#### **VI.4.1.2.4. *Modelización del transporte de nitrato***

El preprocesador para interfaz windows PMWIN v.5.3 (Chiang & Kinzelbach, 1993) presenta una serie de códigos para la modelización del transporte de solutos y contaminantes. El código MT3D (Zheng, 1990) ha sido utilizado para la modelización del transporte de nitrato, el cual se describe mediante ecuaciones de advección-dispersión. Las especificaciones de la modelización del transporte de nitrato se detallan a continuación:

##### **VI.4.1.2.4.1. *Concentración inicial de nitrato***

De las bases de datos del IGME y de la CHG se obtuvieron los valores de concentración de nitrato, para el mes de enero de 1998, de una serie de pozos ubicados en el área a

modelizar. Los datos, medidos en  $\text{mg l}^{-1}$ , fueron transformados a unidades del modelo ( $\text{kg m}^{-3}$ ). La distribución espacial de dichos valores se consiguió mediante la utilización del programa Surfer 8.0 que utiliza un método de interpolación del tipo *Kriging*.

#### **VI.4.1.2.4.2. Advección**

Mediante este proceso, el agua subterránea en movimiento transporta especies disueltas, moviéndose ambos a la misma velocidad. El modelo MT3D lleva ajustados por defecto una serie de parámetros para definir este proceso, óptimos para la modelización del transporte de nitrato, por lo que no se ha procedido a su modificación. Sólo se ha ajustado el número máximo de partículas en movimiento a 65.000 según los requerimientos del modelo.

#### **VI.4.1.2.4.3. Difusión y dispersión**

Las especies iónicas o moleculares disueltas en el agua se mueven desde las zonas de mayor concentración hacia las zonas de menor concentración, de forma independiente respecto al movimiento del agua, mediante el proceso de difusión molecular. El coeficiente de difusión molecular se consideró igual a  $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$  (Frind *et al.*, 1990).

La dispersión mecánica es un proceso mediante el cual se diluye la concentración del soluto en el agua, debido a que las partículas no viajan a la misma velocidad, como consecuencia de la aceleración del agua en los poros de menor tamaño y por la tortuosidad del medio. Las dispersiones mecánicas longitudinal y transversal, se expresan mediante las siguientes ecuaciones:

$$D_{ML} = \alpha_L * V_i \quad D_{MT} = \alpha_T * V_j$$

siendo:

$D_{ML}$ : coeficiente de dispersión mecánica longitudinal ( $\text{m}^2 \text{ d}^{-1}$ )

$\alpha_L$ : coeficiente de dispersividad en la dirección del flujo (m)

$V_i$ : velocidad en la dirección del flujo ( $m\ d^{-1}$ )

$D_{MT}$ : coeficiente de dispersión mecánica transversal ( $m^2\ d^{-1}$ )

$\alpha_T$ : coeficiente de dispersividad en la dirección perpendicular al flujo (m)

$V_j$ : velocidad en la dirección perpendicular al flujo ( $m\ d^{-1}$ )

La dispersividad es una propiedad del medio en el que se produce el flujo. En los acuíferos kársticos está relacionada con la escala de observación, por lo que su valor es mayor cuanto más grande es el área en la que se mide. Los valores óptimos de dispersividad longitudinal y transversal, horizontal y vertical, en la zona de estudio se consideraron 100, 10 y 10 m, respectivamente, obtenidos de Ahmed (2004).

#### **VI.4.1.2.4.4. *Reacción química de la desnitrificación***

La desnitrificación heterótrofa se simula como una ecuación irreversible (capa a capa, sin sorción) de decaimiento de primer orden similar al proceso de desintegración radiactiva (Gallardo *et al.*, 2005; Almarsi & Kaluarachchi, 2007), definida por la siguiente expresión:

$$\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$$

El valor  $\lambda$  es la constante de decaimiento ( $1/t$ ), que depende del tiempo de vida media ( $t_{1/2}$ , años) de cada contaminante. Para el caso del nitrato, los valores más usuales del tiempo de vida media en acuíferos se encuentran comprendidos entre 1-2,5 años (Frind *et al.*, 1990; Eppiger & Walraevens, 1998), aunque otros autores lo estimen en hasta 120 años (Merz *et al.*, 2009). El tiempo de vida media es una variable de calibración mediante ensayo y error hasta conseguir el mejor ajuste entre los valores observados y los calculados por el modelo. Inicialmente, se utilizó el valor de 2,5 años ( $\lambda = 0,00075961\ d^{-1}$ ), dado que era el valor que mejor simulaba los resultados del modelo. De esta forma, el nitrato lixiviado que pasa a formar parte del agua subterránea tardaría 2,5 años en reducir su concentración a la mitad mediante desnitrificación. El valor fue ajustado posteriormente en la fase de calibración.

**VI.4.1.2.4.5. Concentración del contaminante en fuentes o sumideros**

La contaminación por nitrato es una contaminación difusa, no focalizada en un punto, por lo que el método de modelización utilizado se basó en la introducción al modelo de datos de “concentración específica de nitrato variable en el tiempo”. El método empleado para este estudio ha sido el ajuste mediante ensayo y error de las curvas de concentración observadas en los puntos de calibración con las calculadas por el modelo. Otras metodologías fueron desechadas: la instalación de lisímetros fue logística y económicamente inviable; la utilización de un modelo para realizar un balance de nitrógeno en el suelo requiere de una larga serie de datos de entrada, espacialmente distribuidos, de todos los procesos de transformaciones biogeoquímicas a los que se ve sometido el nitrógeno en el suelo, no habiendo sido posible disponer de dichos datos.

**VI.4.1.2.5. Estimación de la lixiviación de nitrógeno**

El nitrógeno está sometido a diversos procesos en el suelo, tales como la toma de nutrientes por las plantas, desnitrificación, volatilización, etc., por lo que no se produce la lixiviación del 100% del nitrógeno aplicado. Para calcular la lixiviación de nitrógeno existen diferentes metodologías, tal y como se describen en el Capítulo III, Apartado III.2.1. En este estudio, la cantidad de nitrógeno que se lixivia hacia la zona saturada fue calculada mediante la siguiente expresión:

$$N_{lix} = R * C_{lix}$$

siendo:

$N_{lix}$ : la tasa de lixiviación de nitrógeno ( $\text{mg N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

$R$ : el valor de la recarga ( $\text{mm d}^{-1}$ ), considerando, además, la recarga por el flujo de retorno de agua de riego, que se considera igual al 20% del total de los bombeos efectuados (Martínez-Santos *et al.*, 2008a).

$C_{lix}$ : la concentración de nitrógeno calibrada con el modelo en cada punto ( $\text{mg l}^{-1}$ )

La relación entre la tasa de lixiviación de nitrógeno con respecto a la tasa de fertilización se define como el coeficiente de lixiviación de nitrógeno.

La tasa de fertilización se ha calculado multiplicando las tasas recomendadas de aplicación de fertilizantes específicas para cada tipo de cultivo (Anexo IX) por la superficie del mismo en la zona de estudio (Anexo IV). Las cantidades máximas de fertilizantes nitrogenados aplicables por tipo de cultivo ( $\text{kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ) en la zona vulnerable del acuífero 04.06. Campo de Montiel están reguladas, según recoge el informe DOCM (2001). En él también se dictan algunas directrices de obligado cumplimiento respecto al momento de aplicación del fertilizante dependiendo de la etapa de crecimiento del cultivo. Por otra parte, las superficies de cultivo se han obtenido de la página *web* de la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha (Apartado VI.1.1.2.3). La ubicación de dichas parcelas agrícolas se extrajo de las fotografías aéreas proporcionadas por el Sistema de Información Geográfica de Identificación de Parcelas Agrícolas (SIGPAC), creado a través de la colaboración entre el Fondo Español de Garantía Agraria (FEGA) y las distintas comunidades agrarias.

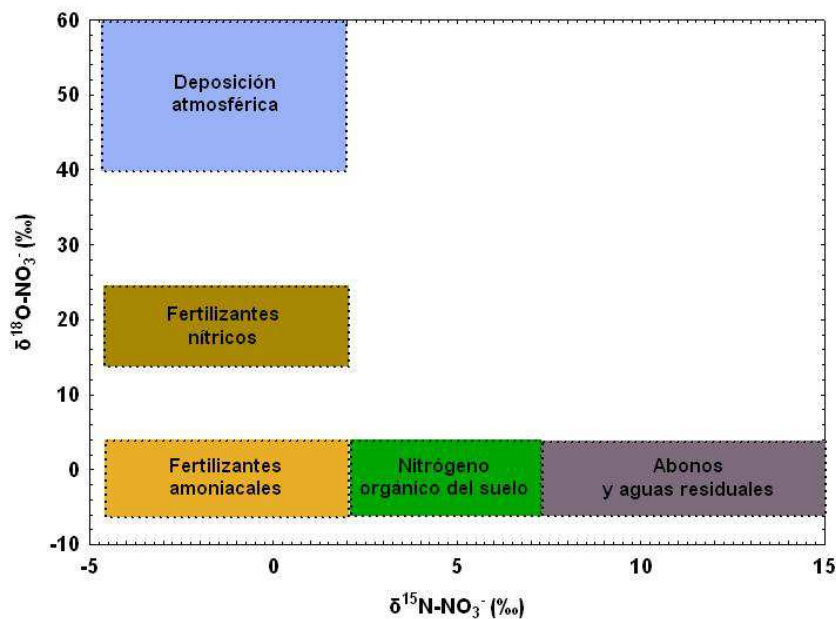
Siguiendo esta metodología, se dispuso de datos de aplicación máxima de fertilizante ( $\text{kg ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ) por tipo de cultivo, con los cuales se realizó una matriz de las dosis de fertilizantes añadidas mensualmente a lo largo de un año. Para ello, se consideraron el porcentaje de fertilizante aplicado, tanto en sementera como en cobertera, y los datos de superficies de cultivo en los tres municipios que conforman el área a modelizar. Desafortunadamente, no se dispone de datos de variación del tipo de cultivo y especie cultivada en cada parcela agrícola de la región a lo largo del periodo de tiempo de modelización. Por lo tanto, se tomó un valor medio de aplicación de fertilizante por trimestre y municipio, dependiendo del peso que tuviera cada cultivo en función del número de hectáreas cultivadas en ese año con respecto al número de hectáreas agrícolas totales.

#### **VI.4.2. Estimación de los procesos biogeoquímicos del nitrógeno en el acuífero y en la laguna Conceja**

##### **VI.4.2.1. Origen del nitrato y evidencia de desnitrificación usando los isótopos estables del nitrato**

Uno de los aspectos fundamentales que se pretende resolver en esta Tesis Doctoral es el origen del nitrato presente en el agua subterránea. Para ello, se han empleado distintas metodologías.

Por una parte, se ha utilizado un diagrama que muestra las características isotópicas del  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato para diferentes orígenes, obtenidas de Mengis *et al.* (2001) (Figura 6.17).



**Figura 6.17. Diagrama esquemático mostrando las relaciones isotópicas del nitrato para diferentes fuentes (Mengis *et al.*, 2001).**

Otra herramienta empleada para identificar el origen primordial del nitrato es la relación de la concentración de  $\text{Cl}^-$  frente a la relación molar del  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ . Esta relación ha sido usada extensivamente por diversos autores (Liu *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2009) para discernir si el nitrato se ha originado a partir de fertilizantes agrícolas o aguas residuales.

Por otra parte, se ha utilizado la relación entre el logaritmo neperiano del nitrógeno del nitrato ( $\ln(\text{N-NO}_3^-)$ ) frente a los isótopos estables del nitrato ( $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ ) para comprobar la existencia del proceso de desnitrificación (Koba *et al.*, 1997; Fukada *et al.*, 2004). Para evitar el efecto de las entradas continuas de fertilizante en el sistema, se ha optado por la utilización de un trazador conservativo como el  $\text{Cl}^-$ , dado que es biológica y químicamente inerte. De esta forma, el proceso de desnitrificación se estudia mediante el uso de la relación  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  frente a la concentración de los isótopos de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato (Koba *et al.*, 1997). El proceso de desnitrificación podría demostrarse si existiera una correlación negativa, mientras que una correlación positiva indicaría procesos de mezcla de agua.

#### VI.4.2.2. Tasas de desnitrificación mediante gradientes de nitrato

##### VI.4.2.2.1. *Gradientes de nitrato in situ*

La diferencia en la concentración de nitrato a lo largo de una línea de flujo entre un punto con mayor concentración aguas arriba y otro punto con una concentración menor aguas abajo puede interpretarse como una pérdida de nitrato, debida al proceso biogeoquímico de desnitrificación bacteriana. La tasa de desnitrificación se calcula dividiendo esa pérdida de concentración de nitrato en el agua subterránea entre el tiempo estimado que tardaría una molécula de agua en realizar el recorrido entre ambos puntos a lo largo de la línea de flujo. Las tasas de desnitrificación se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$R_D = \Delta(C - C_o) / \Delta t$$

siendo:

$R_D$ : tasa de desnitrificación para una reacción de orden cero ( $\text{mg N l}^{-1} \text{d}^{-1}$ )

$C$ : la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en el punto situado aguas abajo ( $\text{mg N l}^{-1}$ )

$C_o$ : la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en el punto situado aguas arriba ( $\text{mg N l}^{-1}$ )

$\Delta t$ : diferencia de edad del agua subterránea entre los dos puntos (tiempo de tránsito,  $\text{d}^{-1}$ )

Los datos de concentración de nitrato en el agua subterránea en los diferentes pozos y piezómetros muestreados en las tres campañas realizadas (fases presiembra, siembra y recogida de la cosecha) para esta Tesis Doctoral han sido utilizados para calcular los gradientes de nitrato.

El modelo de flujo realizado para el acuífero del Campo de Montiel (Capítulo VI.4.1.2) se utilizó para obtener el tiempo de tránsito de una molécula de agua entre dos puntos situados en la misma línea de flujo mediante la herramienta PMPATH (Chiang, 1994), que calcula las direcciones y la velocidad del flujo.

La tasa de desnitrificación calculada mediante este método es una tasa neta, dado que pueden existir otros aportes de nitrógeno entre los puntos considerados. El nitrógeno lixiviado en las parcelas agrícolas situadas a lo largo de la línea de flujo aumenta la concentración de nitrato en el agua subterránea. Dicha tasa de desnitrificación se considera como el balance de nitrógeno entre los diferentes procesos biogeoquímicos que pueden darse en el agua subterránea (amonificación, nitrificación, desnitrificación, etc.).

Las tasas de desnitrificación calculadas no siguen una distribución normal. Por ello, los datos fueron analizados mediante *test* no paramétricos. El *test* de Mann-Whitney se utilizó para distinguir diferencias entre las líneas de flujo que exhiben entradas continuas de nitrato de aquellas que no presentan aportes adicionales de nitrato. El *test* de Kruskal-Wallis se usó para distinguir diferencias estadísticamente significativas entre los valores de la composición isotópica del nitrato entre las tres campañas de muestreo. Además, se utilizó este test para analizar si las tasas de desnitrificación calculadas presentan diferencias estadísticamente significativas entre cada campaña de muestreo. Todos los análisis estadísticos se analizaron utilizando el paquete estadístico STATISTICA 6.1 (StatSoft, 2004).



#### VI.4.2.2.2. *Gradientes de nitrato mediante experimentos de incubación en el laboratorio*

Las muestras recogidas durante la campaña de julio de 2009 se incubaron en el laboratorio en la oscuridad en una cámara de ambientes controlados, manteniendo la temperatura a 18°C. Al cabo de una semana, se procedió al análisis de la concentración de nitrato en cada réplica. Las diferencias en la concentración de nitrato al final de la incubación con respecto al nitrato inicial, medido en las muestras recogidas para análisis de elementos mayoritarios y nutrientes, dividido entre el tiempo de incubación, permiten determinar una tasa de remoción de nitrato del medio, asimilable a la desnitrificación bacteriana, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$D = C_{[N-NO_3]} - C_0_{[N-NO_3]} / t$$

siendo:

D: desnitrificación (mg N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)

C: concentración de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> final (mg l<sup>-1</sup>)

C<sub>0</sub>: concentración de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> inicial (mg l<sup>-1</sup>)

t: tiempo de incubación (d)

Posteriormente, a las tasas de desnitrificación obtenidas en cada réplica se les aplicó una corrección de temperatura basada en el coeficiente de temperatura Q<sub>10</sub>. Esta corrección se llevó a cabo mediante la siguiente expresión:

$$Q_{10} = (R_2/R_1)^x$$

$$x = 10/(T_2 - T_1)$$

siendo:

Q<sub>10</sub>: coeficiente de temperatura (adimensional)

R<sub>2</sub>: tasa de la reacción a la temperatura T<sub>2</sub>

R<sub>1</sub>: tasa de la reacción a la temperatura T<sub>1</sub>

T<sub>2</sub>: temperatura 2 siendo T<sub>2</sub> > T<sub>1</sub>

T<sub>1</sub>: temperatura 1 siendo T<sub>1</sub> < T<sub>2</sub>

Aplicando esta ecuación general al proceso de desnitrificación se obtiene:

$$D_{t_m} = ((D_{t_{18}})^x / Q_{10})^{(1/x)}$$

$$x = 10 / (T_{18} - T_m)$$

siendo:

$D_{t_m}$  : desnitrificación a la temperatura real de la muestra, inferior a 18°C (mg N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)

$D_{t_{18}}$  : desnitrificación a la temperatura de 18°C (mg N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup>)

$Q_{10}$ : coeficiente de temperatura para el proceso de desnitrificación, valor medio igual a 2,5 (adimensional) según Stanford et al. (1975) y Seitzinger (1988)

$T_m$  : temperatura real de la muestra (°C)

$T_{18}$ : temperatura de 18°C a la que se realizó la incubación.

### VI.4.2.3. Tasas de procesos biogeoquímicos en la laguna Conceja

#### VI.4.2.3.1. *Retención de nitrógeno mediante balance de masas*

El balance de masas de nitrógeno, que se basa en el principio de conservación de masas, se ha utilizado como método para calcular la tasa de retención del nitrógeno en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla para los años 2007 y 2008.

Inicialmente, se requiere la realización de un balance hídrico mensual del conjunto lagunar, descrito mediante la siguiente expresión:

$$Q_{e_c} + Q_{e_{nim}} + Q_{e_{dc}} + P = Q_{s_c} + Q_{s_{nim}} + Q_{s_{dc}} + A + E$$

siendo:

$Q_{e_c}$ : entradas mensuales a través de corrientes superficiales (hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>)

$Q_{e_{nim}}$ : entradas mensuales no identificadas (hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>)

$Q_{e_{dc}}$ : entradas difusas de agua subterránea a través de la cubeta de las lagunas (hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>)

$P$ : precipitación (hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>)

$Q_{s_c}$ : salidas mensuales a través de corrientes superficiales (hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>)

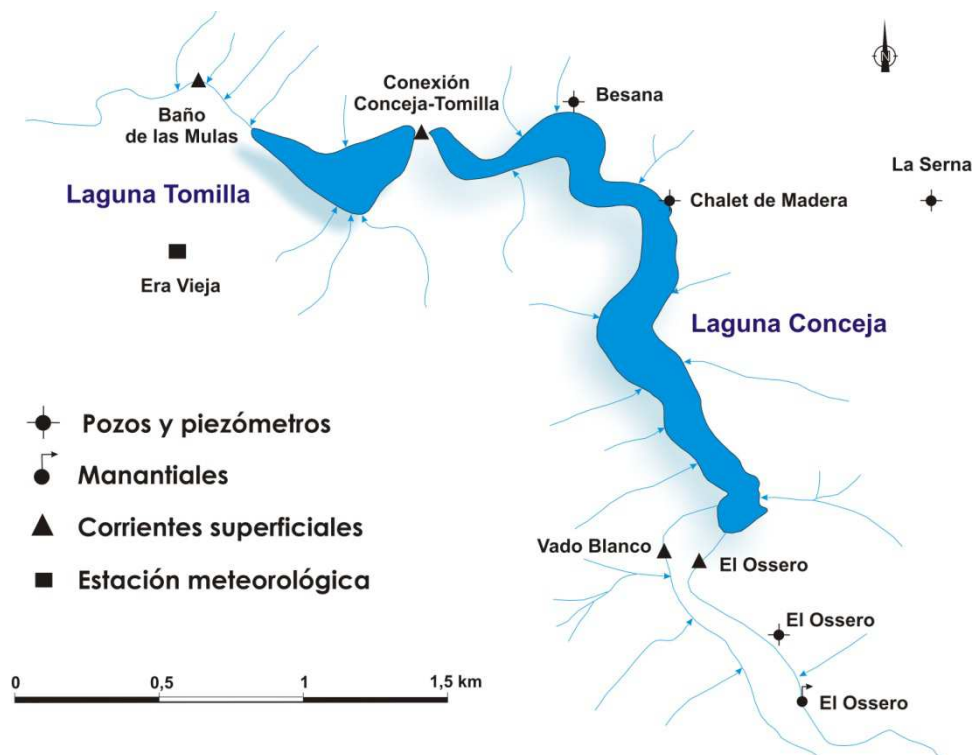
$Q_{s_{nim}}$ : salidas mensuales no identificadas (hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>)

$Q_{s_{dc}}$ : salidas difusas de agua subterránea a través de la cubeta de las lagunas (hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>)

$A$ : variación mensual en el almacenamiento (hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>)

$E$ : evaporación (hm<sup>3</sup> mes<sup>-1</sup>)

Los datos de precipitación y evaporación mensual se obtuvieron de la estación de la Era Vieja, próxima a las lagunas Conceja y Tomilla (Figura 6.18). Los caudales de entradas mensuales se midieron en las corrientes superficiales del arroyo del Ossero y del río Vadoblanco, y los de salida en el canal del Baño de las Mulas. La variación mensual en el almacenamiento viene indicada por el cambio de volumen mensual en la laguna en base al mapa batimétrico. Este se calcula a partir de los datos mensuales de nivel de la laguna Conceja tomados en la escala de control ubicada en el Baño de las Mulas.



*Figura 6.18. Esquema que muestra la localización de los puntos muestreados en el entorno del sistema lagunar Conceja-Tomilla y la situación de la estación meteorológica de la Era Vieja.*

Las entradas y salidas difusas de agua subterránea a través de la cubeta de las lagunas se calcularon siguiendo las indicaciones de Anderson & Cheng (1993) mediante la siguiente expresión:

$$Q = a \cdot b \cdot k \cdot \Delta h / \Delta l$$

siendo

Q: caudal difuso por la cubeta de las lagunas

a: perímetro total de las lagunas adjudicado a cada pozo (m)

b: espesor saturado mensual de cada pozo (m)

k: valor de permeabilidad ( $\text{m d}^{-1}$ )

$\Delta h$ : diferencia de potencial mensual entre el nivel de agua de cada pozo y las lagunas (m)

$\Delta l$ : distancia entre cada pozo y las lagunas (m)

Para la realización de estos cálculos se utilizaron tres pozos situados en la margen derecha del conjunto lagunar (La Besana, Chalet de Madera y Ossero). Dada la inexistencia de pozos en la margen izquierda, los datos mensuales de entradas difusas en la margen derecha se asumieron iguales a las entradas calculadas por la margen izquierda, ya que el entorno hidrogeológico del conjunto lagunar es similar en ambos márgenes. El valor de permeabilidad se obtuvo a partir de datos bibliográficos (Custodio & Llamas, 1983).

Los valores de las entradas mensuales no cuantificadas ( $Q_{e_{nm}}$ ) y de las salidas mensuales no cuantificadas ( $Q_{s_{nm}}$ ) se determinaron ajustando la ecuación del balance hídrico, según la siguiente expresión:

$$\begin{array}{ll} \text{Si} & A + Q_{s_m} + Q_{s_{dc}} + E > Q_{e_m} + Q_{e_{dc}} + P \rightarrow Q_{e_{nm}} = \text{Diferencia} \\ \text{Si} & A + Q_{s_m} + Q_{s_{dc}} + E < Q_{e_m} + Q_{e_{dc}} + P \rightarrow Q_{s_{nm}} = \text{Diferencia} \end{array}$$

La diferencia entre los caudales de entrada identificados y cuantificados (precipitación, corrientes superficiales y caudal difuso) y los de salida (evaporación, corrientes superficiales y almacenamiento) debería ser cero. En los meses en los que el balance muestra un valor positivo, se considera que existen entradas de agua no identificadas ( $Q_{e_{nm}}$ ), mientras que los valores negativos del balance se deben a salidas de agua no identificadas ( $Q_{s_{nm}}$ ).

Los resultados del balance hídrico mensual calculado para el sistema lagunar Conceja-Tomilla se muestran en el Anexo X.

Posteriormente, los flujos de agua obtenidos mediante el balance hídrico se multiplicaron por las concentraciones de nitrógeno en cada término para calcular el balance de masas de nitrógeno, a partir de la siguiente expresión:

$$Ne_c + Ne_{nm} + Ne_{dc} + Da = Ns_c + Ns_{nm} + Ns_{dc} + Na + Ns$$

siendo:

$Ne_c$ : entradas de nitrógeno a través de corrientes superficiales ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$Ne_{nm}$ : entradas de nitrógeno no identificadas ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$Ne_{dc}$ : entradas difusas de nitrógeno ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$Da$ : deposición atmosférica de nitrógeno ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$Ns_c$ : salidas de nitrógeno a través de corrientes superficiales ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$Ns_{nm}$ : salidas de nitrógeno no identificadas ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$Ns_{dc}$ : salidas difusas de nitrógeno ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$Na$ : almacenamiento de nitrógeno en la laguna ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$Ns$ : sedimentación de nitrógeno en el fondo lagunar ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

Las entradas y salidas principales de nitrógeno corresponden a las entradas a través del arroyo del Ossero y del río Vadoblanco y las salidas a través del canal del Baño de las Mulas (Figura 6.18), teniendo en cuenta la concentración específica de nitrógeno mensual en cada punto. Las entradas y salidas difusas de nitrógeno se producen a través de las entradas o salidas de agua subterránea por las cubetas del conjunto lagunar. Para este cálculo, se ha tenido en cuenta la concentración de nitrógeno específica de cada pozo. La deposición atmosférica de nitrógeno se calculó a partir de los datos de precipitación obtenidos de la estación termopluviométrica de la Era Vieja, considerando una concentración media de nitrógeno en el agua de lluvia de  $0,15\ mg\ l^{-1}$ . Este valor se obtuvo de los análisis efectuados por Piña-Ochoa (2007) en muestras de agua de lluvia recogidas en el entorno de la laguna Colgada (Parque Natural de las Lagunas de Ruidera). Se asume que no hay pérdidas de nitrógeno por evaporación.

Los meses en los que se producen entradas no identificadas ( $Q_{e_{nim}}$ ) de agua, las entradas de nitrógeno que llevan aparejadas afectan al balance. Estas últimas se han calculado multiplicando el caudal no identificado por la concentración mensual de nitrógeno de las muestras de agua recogidas en el pozo Chalet de Madera (Figura 6.18). Se ha tomado este punto como referencia, debido a que, durante las campañas de muestreo, se observó junto a dicho pozo la existencia de un pequeño manantial, que podría ser el responsable de las entradas de agua no identificadas.

En aquellos meses en los que se producen salidas no identificadas ( $Q_{s_{nim}}$ ), las salidas de nitrógeno se calcularon multiplicando el caudal por la concentración de nitrógeno de las muestras recogidas en el canal del Baño de las Mulas (Figura 6.18). Estas salidas se han atribuido a canales de disolución situados en la parte final de la laguna Tomilla, como se discutirá en el Capítulo XI. Apartado XI.2.2.

Los datos de sedimentación de nitrógeno se obtuvieron a partir de los valores del nitrógeno orgánico particulado (NOP), analizado en las muestras de agua recogidas de la capa más profunda de la laguna. Para ello, se utilizó la recta de regresión entre los flujos de sedimentación de nitrógeno y los valores de NOP ( $R^2=0,97$ ), obtenida por Piña-Ochoa (2007) en muestras de agua de la laguna Colgada (Parque Natural de las Lagunas de Ruidera). Dicha recta de regresión se rige por la siguiente expresión:

$$FS = 0,002 \cdot x - 0,006$$

siendo:

FS: flujos de sedimentación de nitrógeno ( $g\ N\ m^{-2}$ )

x: concentración de NOP en la laguna ( $g\ N\ m^{-2}$ )

Los valores de retención mensual de nitrógeno se calcularon usando el modelo del balance de masas desarrollado por Messer & Brezonik (1978):

$$NR = EN_t + NA - SN_t$$

siendo:

NR: retención de nitrógeno en el lago ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$EN_t$ : entradas totales de nitrógeno ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

NA: nitrógeno almacenado en la laguna ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

$SN_t$ : salidas totales de nitrógeno ( $Tm\ N\ mes^{-1}$ )

La tasa de desnitrificación corresponde a la diferencia entre la retención de nitrógeno en el lago y la tasa de sedimentación calculada. Los resultados de la retención mensual de

nitrógeno calculada para el sistema lagunar Conceja-Tomilla se muestran en el Anexo X.

#### VI.4.2.3.2. Tasa de desnitrificación mediante la técnica del par isotópico (IPT)

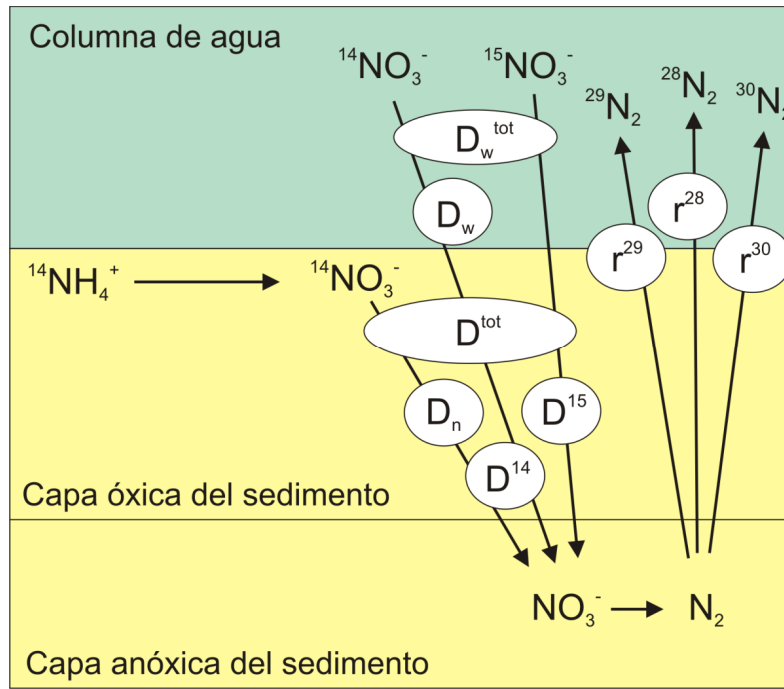
La concentración del exceso de  $^{29}\text{N}_2$  y  $^{30}\text{N}_2$  presente en el  $\text{N}_2$  de la zona superior de los *exetainers* se determinó mediante un espectrómetro de masas Thermo Delta V (IRMS) en el Laboratorio de Isótopos Estables de la Universidad de Cornell, Ithaca, Nueva York.

Las tasas de desnitrificación se calcularon usando la formulación propuesta por Nielsen (1992), relacionadas con la producción de isótopos de  $^{15}\text{N}$ :

$$\begin{aligned} D^{15} &= p(^{14}\text{N}^{15}\text{N}) + 2p(^{15}\text{N}^{15}\text{N}) \text{ (mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}) \\ D^{14} &= [(p(^{14}\text{N}^{15}\text{N})/2p(^{15}\text{N}^{15}\text{N}))]/D^{15} \text{ (mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}) \\ D^{\text{tot}} &= D^{14} + D^{15} \text{ (mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}) \end{aligned}$$

Los valores  $D^{15}$  y  $D^{14}$  son las tasas de desnitrificación basadas en  $^{15}\text{NO}_3^-$  y  $^{14}\text{NO}_3^-$  respectivamente (Figura 6.19), y los valores de  $p(^{14}\text{N}^{15}\text{N})$  y  $p(^{15}\text{N}^{15}\text{N})$  son las tasas de producción ( $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) de las dos especies de  $\text{N}_2$  marcadas ( $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ ).

El valor de  $D^{15}$  expresa la desnitrificación a partir del nitrato enriquecido en  $^{15}\text{N}$  marcado, introducido al inicio de la incubación ( $^{15}\text{NO}_3^-$ ), mientras que el valor  $D^{14}$  expresa la tasa de desnitrificación total *in situ*. La tasa de desnitrificación ( $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) se obtuvo multiplicando  $D^{14}$  y  $D^{15}$  por el volumen total de agua en las muestras (volumen de agua en la columna de agua de las muestras más el volumen de agua en el sedimento de las muestras, calculado multiplicando el volumen de sedimento por la porosidad del mismo) y dividiendo el valor por el área de superficie del *core* y el tiempo de incubación. La tasa de desnitrificación  $D^{15}$  permite calcular la desnitrificación producida a partir del  $^{14}\text{NO}_3^-$  y del  $^{15}\text{NO}_3^-$  presentes en la columna de agua ( $D_w^{\text{tot}}$ ) y que penetran a la capa anóxica del sedimento por difusión (Figura 6.19).



**Figura 6.19.** Diagrama esquemático de las tasas de desnitrificación obtenidas con la técnica IPT. Las siglas significan:  $D_w^{tot}$  es la tasa de desnitrificación total del nitrato procedente de la columna de agua;  $D_w$  es la tasa de desnitrificación del nitrato procedente de la columna de agua sin la adición del trazador;  $D_n$  simboliza la tasa acoplada de nitrificación-desnitrificación;  $D^{tot}$  es la tasa total de desnitrificación en el sedimento, tanto a partir del nitrato de la columna de agua como del procedente de nitrificación en el sedimento;  $D^{14}$  y  $D^{15}$  representan las tasas de desnitrificación específicas del nitrato con  $^{14}\text{N}$  y  $^{15}\text{N}$ ; las emisiones de  $\text{N}_2$  con masas 28, 29 y 30 se representan como  $r_{28}$ ,  $r_{29}$  y  $r_{30}$  respectivamente. Fuente: Steingruber et al. (2001).

Para calcular el valor de  $D_w^{tot}$  se emplea la siguiente fórmula:

$$D_w^{tot} = D^{15}/\epsilon$$

donde  $\epsilon$  representa el enriquecimiento isotópico del nitrato durante la incubación, expresado como:

$$\epsilon = ([\text{NO}_3^-]_d - [\text{NO}_3^-]_a)/[\text{NO}_3^-]_a$$

siendo:

$[\text{NO}_3^-]_a$  : concentración de nitrato antes de la adición de  $^{15}\text{NO}_3^-$  marcado.

$[\text{NO}_3^-]_d$  : concentración de nitrato después de la adición de  $^{15}\text{NO}_3^-$  marcado.



Finalmente, la tasa acoplada de nitrificación-desnitrificación en el sedimento ( $D_n$ ) se estima por diferencia:

$$D_n = D^{\text{tot}} - D_w^{\text{tot}}$$

Si se asume que la  $D_w^{\text{tot}}$  sigue un incremento lineal a concentraciones mayores del trazador, esta tasa se puede extrapolar a las condiciones iniciales sin trazador para obtener la tasa de desnitrificación natural  $D_w$  a partir del nitrato de la columna de agua, el cual penetra en la capa anóxica del sedimento por difusión:

$$D_w = D_w^{\text{tot}} * (1 - \epsilon)$$

Todos los resultados se muestran en el Anexo XI.

#### VI.4.2.3.3. Tasas de amonificación y nitrificación mediante la técnica del N-Serve

Las tasas de amonificación se obtienen a partir de las diferencias en la concentración de amonio, tanto en el agua de la columna como en el agua intersticial, en las muestras de los *cores* tipo *test*, ya que el proceso de nitrificación es inhibido mediante la adición del reactivo *N-Serve*. Por el contrario, la diferencia en la concentración de amonio en las muestras de los *cores* tipo *control* es debida a los procesos de nitrificación y amonificación. La tasa de nitrificación neta se obtiene por diferencia.

Para calcular las tasas de amonificación y nitrificación en la laguna se utilizaron las siguientes expresiones:

$$T_A = [(N-NH_4^+)_{\text{f}} - (N-NH_4^+)_{\text{o}}]i + [(N-NH_4^+)_{\text{f}} - (N-NH_4^+)_{\text{o}}]c / s * t, \text{ en los } \textit{cores test}$$

$$T_{N+A} = [(N-NH_4^+)_{\text{f}} - (N-NH_4^+)_{\text{o}}]i + [(N-NH_4^+)_{\text{f}} - (N-NH_4^+)_{\text{o}}]c / s * t, \text{ en los } \textit{cores control}$$

$$T_N = T_A - T_{N+A}$$

siendo:

$T_A$ : tasa del proceso de amonificación ( $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )

$T_{N+A}$ : tasa del proceso de nitrificación más el proceso de amonificación ( $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )

$T_N$ : tasa del proceso de nitrificación ( $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ )

$[\text{NH}_4^+]_f$ : concentración de amonio al final del experimento ( $\text{mmol N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$ )

$[\text{NH}_4^+]_o$ : concentración de amonio al inicio del experimento ( $\text{mmol N-NH}_4^+ \text{ l}^{-1}$ )

s: superficie del core ( $\text{m}^2$ )

t: tiempo de incubación (d)

i: muestras de agua intersticial

c: muestras de la columna de agua

Las tasas de amonificación y nitrificación obtenidas se muestran en el Anexo XI.



---

## **VII. CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA DEL ACUÍFERO DE CAMPO DE MONTIEL**

---



## **VII. CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA DEL ACUÍFERO DEL CAMPO DE MONTIEL**

La identificación de los procesos hidrogeoquímicos que operan en el acuífero del Campo de Montiel se realizó a partir del análisis de los datos de 24 pozos y piezómetros y 4 manantiales, siguiendo los criterios que se relacionan en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.1, localizados en la subcuenca hidrogeológica que drena a las lagunas de Ruidera, los cuales se muestran en la Figura 7.1. Asimismo, en esta figura se muestran las líneas de flujo seleccionadas.

Las trayectorias de flujo I muestran la evolución hidrogeoquímica del acuífero desde las zonas más elevadas, que constituyen la zona de recarga, hacia las zonas centrales del mismo, en donde el Triásico se encuentra próximo a la superficie.

Las trayectorias de flujo II comprenden la zona central del acuífero donde, *a priori*, es probable que se produzcan procesos de mezcla de aguas entre puntos con composiciones hidroquímicas diferentes.

Las trayectorias de flujo III indican la evolución hidrogeoquímica del agua subterránea en la zona NO del acuífero, mucho más evolucionada y cargada en solutos.

### **VII.1. GRUPOS HIDROQUÍMICOS**

Los elementos mayoritarios de las muestras de agua subterránea de los puntos reflejados en la Figura 7.2, fueron representados mediante diagramas de Piper para diferentes años y distintas estaciones climáticas, con el fin de identificar los grupos hidroquímicos predominantes en el acuífero del Campo de Montiel. En la Figura 7.2, se han seleccionado los realizados para junio de 2001 y mayo y octubre de 2002, que corresponden a regímenes de flujo bajo, medio y alto del acuífero. No hay diferencias significativas en los grupos hidroquímicos identificados para distintos años de muestreo (Figuras 7.2a y b) ni para diferentes estaciones climáticas (Figuras 7.2b y c).

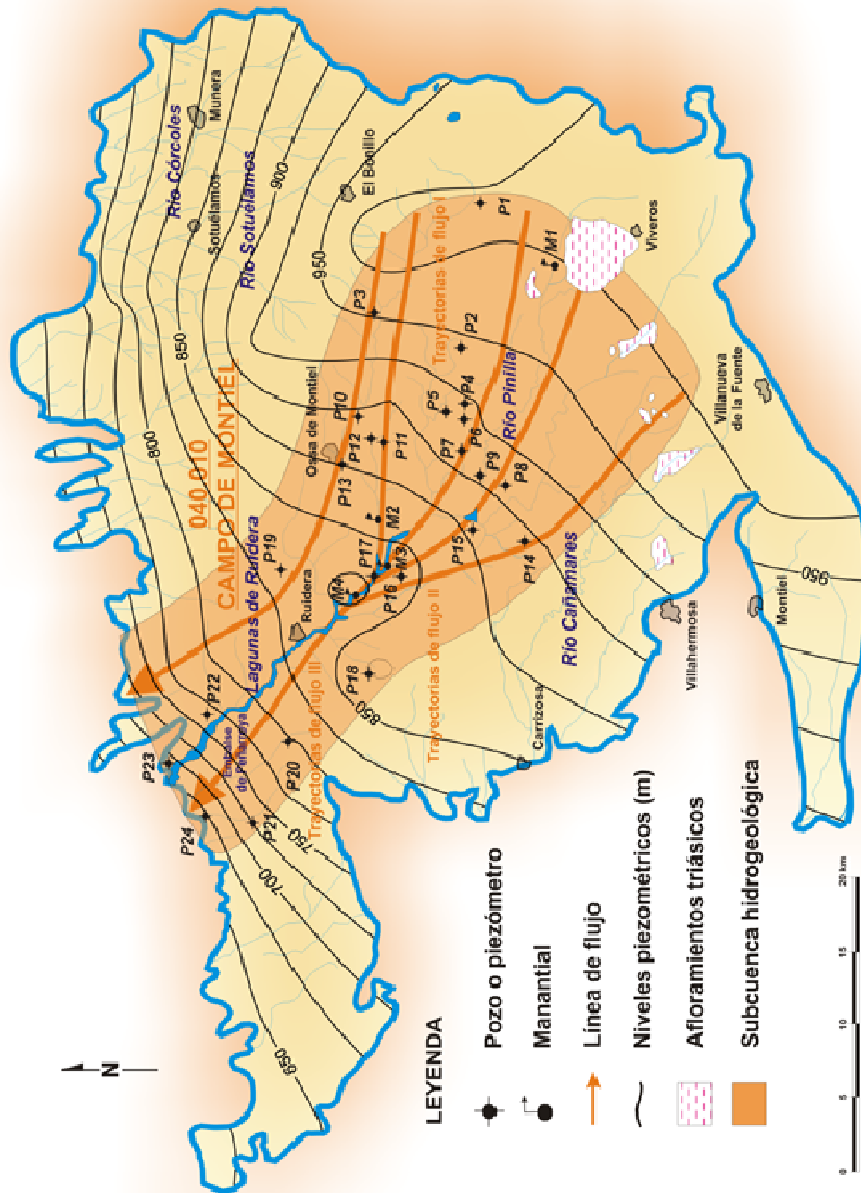
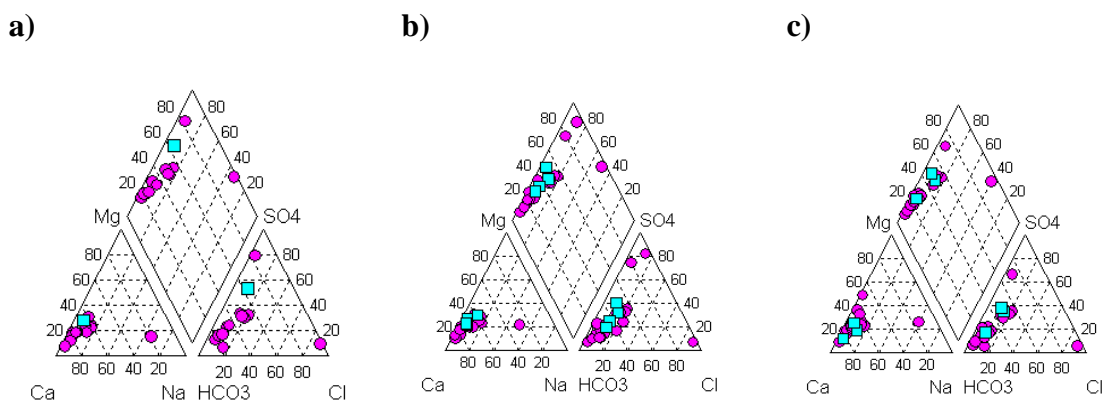


Figura 7.1. Puntos de muestreo y líneas de flujo principales comprendidas en la subcuenca hidrogeológica que drena hacia las lagunas de Ruidera. Se muestran los niveles piezométricos del acuífero de Montiel para mayo de 2002, realizados a partir de 74 puntos de control piezométrico distribuidos por todo el acuífero.



**Figura 7.2.** Diagramas de Piper mostrando los grupos hidroquímicos principales del acuífero del Campo de Montiel para: a) junio de 2001; b) mayo de 2002; c) octubre de 2002. Círculos rosas: pozos y piezómetros; cuadrados azules: manantiales.

En todos los casos, se pueden distinguir tres grupos principales de agua: los grupos químicos  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  (grupo I); los grupos químicos  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  (grupo II); y los grupos químicos  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$  (grupo III). Solamente, una muestra (punto P2, Figura 7.1) presentó una composición clorurada-sódica ( $\text{Cl}^-$ - $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ - $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$ , grupo IV).

En la Tabla 7.1, se muestran las características estadísticas principales (valores mínimo, máximo, medio y desviación estándar) para las distintas variables analizadas de los tres grupos hidroquímicos identificados. La estadística se realizó con todos los datos analíticos disponibles para el periodo de estudio de todos los puntos que presentan composiciones químicas pertenecientes a los grupos I (n= 218 análisis), II (n= 167 análisis) y III (n= 30 análisis).

La distribución espacial de los grupos hidroquímicos se muestra en la Figura 7.3. En la zona oriental y central del acuífero, las muestras de agua subterránea pertenecen al grupo I, donde los iones dominantes son  $\text{Ca}^{2+}$  ( $109,5 \pm 34,5 \text{ mg l}^{-1}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $16,7 \pm 6,9 \text{ mg l}^{-1}$ ) y  $\text{HCO}_3^-$  ( $266,5 \pm 66,4 \text{ mg l}^{-1}$ ), debido a procesos de disolución de calcita y dolomita. Este grupo hidroquímico presenta las concentraciones más bajas de las variables  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^-$ , debido a que el Triásico, fuente principal de dichos iones, está profundo en esta zona.



Variable	Grupo I				Grupo II				Grupo III			
	Min.	Max.	Media	Des. Std.	Min.	Max.	Media	Des. Std.	Min.	Max.	Media	Des. Std.
	n= 218 análisis				n= 167 análisis				n= 30 análisis			
pH	6,94	8,42	7,66	0,25	6,78	8,27	7,74	0,34	7,21	8,32	7,64	0,26
C.E. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	425	1105	626	134	473	1400	800	168	620	3590	1071	613
$\text{Ca}^{2+}$	50,0	231,0	109,5	34,5	50,0	278,4	126,1	41,7	57,8	408,8	169,7	88,1
$\text{Mg}^{2+}$	1,5	60,8	16,7	6,9	9,1	67,9	24,4	7,8	14,3	69,1	33,4	12,2
$\text{Na}^+$	1,2	49,0	8,0	6,1	3,3	52	24,0	10,2	8,1	271,2	33,7	50,0
$\text{K}^+$	0,0	4,1	1,0	0,5	1,0	6,5	2,1	0,7	1,1	7,5	2,5	1,4
$\text{HCO}_3^-$	116,0	484,5	266,5	66,4	108,2	574,2	257,0	86,4	79,3	334,6	180,6	48,0
$\text{Cl}^-$	4,2	91,5	16,7	13,2	1,9	104,0	44,7	19,5	4,3	504,2	59,1	98,7
$\text{SO}_4^{2-}$	11,5	125,0	37,1	20,6	64,1	225,4	123,4	30,0	142,1	1141,2	321,6	248,7
$\text{NO}_3^-$	0,0	190,2	65,4	27,5	0,5	244,3	54,4	42,2	1,3	96,5	57,2	18,9
TDS (calculado)	300	1045	521	135	326	1138	648	158	434	1983	849	420
IS calcita	-0,91	1,29	0,44	0,27	-0,39	1,04	0,51	0,24	-0,04	0,92	0,32	0,23
IS dolomita	-1,40	1,97	0,29	0,47	-1,26	1,70	0,54	0,51	-0,60	1,36	0,17	0,46
IS yeso	-2,38	-1,16	-1,93	0,23	-2,07	-0,92	-1,38	0,17	-1,55	-0,23	-1,00	0,33
Log pCO <sub>2</sub> (atm)	-3,10	-1,37	-2,33	0,31	-3,22	-1,11	-2,44	0,44	-3,18	-1,80	-2,50	0,31

Tabla 7.1. Principales variables estadísticas de los tres grupos hidroquímicos del acuífero del Campo de Montiel. Las concentraciones se dan en  $\text{mg l}^{-1}$ . Las siglas indican: IS, índice de saturación mineral; TDS, sólidos totales disueltos.

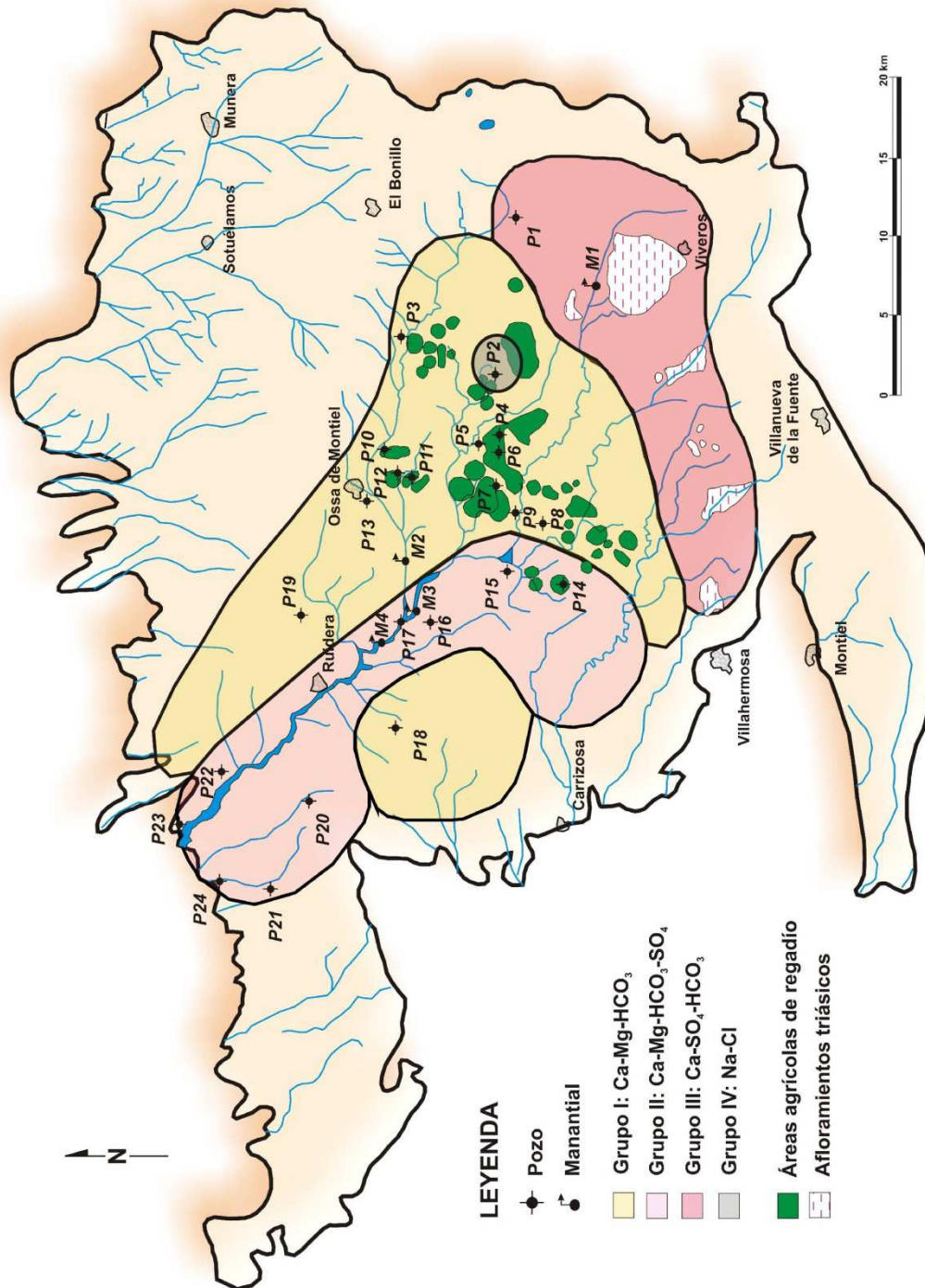


Figura 7.3. Distribución espacial de los grupos hidroquímicos identificados en el acuífero del Campo de Montiel.

Las mayores concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  están asociadas con este grupo hidroquímico (valor medio de  $65,4 \pm 27,5 \text{ mg l}^{-1}$ ). Esto se debe a que la mayor parte de las parcelas agrícolas está situada en esta zona (Figura 7.3), por lo que el nitrato procedería de los fertilizantes aplicados a los cultivos.

Además, ciertos puntos cambian su composición química a lo largo del tiempo. El punto P2 se situó en este grupo entre 1994 y 1996, aumentando su salinidad y variando su composición química a  $\text{Cl}^- \text{-Na}^+$  (grupo IV) desde el año 1997. Este punto presenta una profundidad total de 100 m, de los cuales los últimos 10 m penetran en el Triásico. Probablemente, las intensas lluvias de los años hidrológicos de 1995-1996 y 1996-1997 alcanzaron la superficie freática con estados de subsaturación mineral, lo que facilitó que el agua subterránea comenzara a disolver las sales de las secuencias evaporíticas a partir de 1997. En el informe del CEDEX (2008), que analizó la composición de  $\delta^{18}\text{O}/\delta\text{D}$  de los pozos y piezómetros muestreados en el presente estudio en noviembre de 2007, este punto presentaba las aguas menos evaporadas de todo el acuífero, lo que indica un origen diferente.

De forma similar, las muestras P20 y M2 mostraron alternancias entre composiciones químicas de los grupos I y II a lo largo del tiempo. La componente sulfatada en el manantial M2 se debe a la presencia de pequeños afloramientos triásicos a lo largo del arroyo Alarconcillo, entre Ossa de Montiel y la laguna San Pedro, que el agua subterránea disolvería ocasionalmente. Por lo que se refiere al punto P20, presenta altas concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  puntualmente, que pueden ser debidas a la disolución de materiales triásicos subyacentes al valle de las lagunas de Ruidera.

El grupo II se localiza en las zonas noroeste y central del acuífero. Los iones  $\text{Ca}^{2+}$  ( $126,1 \pm 41,7 \text{ mg l}^{-1}$ ) y  $\text{HCO}_3^-$  ( $257,0 \pm 86,4 \text{ mg l}^{-1}$ ) son los predominantes, por disolución de materiales carbonáticos, pero las concentraciones significativas de  $\text{Na}^+$  ( $24,0 \pm 10,2 \text{ mg l}^{-1}$ ),  $\text{Cl}^-$  ( $44,7 \pm 19,5 \text{ mg l}^{-1}$ ) y  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $123,4 \pm 30,0 \text{ mg l}^{-1}$ ) sugieren un cierto grado de disolución de materiales evaporíticos, dada la intensa fracturación que eleva el Triásico en esta zona y la escasa profundidad del mismo (Montero, 2000). Asimismo, en la cabecera del sistema lagunar podría darse una tendencia de mezcla entre las aguas más salinas de este grupo hidroquímico y las aguas dulces procedentes del grupo I.

Finalmente, en la cabecera de la subcuenca, situada en la zona sureste del acuífero, el grupo hidroquímico predominante es el III. Las elevadas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $169,7 \pm 88,1 \text{ mg l}^{-1}$ ) y  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $321,6 \pm 248,7 \text{ mg l}^{-1}$ ) son consistentes con un proceso de disolución de evaporitas de las facies Keuper triásicas, dado que las secuencias evaporíticas están próximas a la superficie en esta zona del acuífero, en donde llega a aflorar el Triásico. Además, este grupo hidroquímico tiene las concentraciones medias de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Cl}^-$  más elevadas y un valor medio elevado de conductividad eléctrica de  $1071 \pm 613 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Por el contrario, la concentración media del  $\text{HCO}_3^-$  ( $180,6 \pm 48,0 \text{ mg l}^{-1}$ ) es la más baja en comparación con los otros dos grupos hidroquímicos. Por último, el único punto que corresponde al grupo IV es el P2, como ya se ha comentado anteriormente.

En la Tabla 7.1 se muestran los valores medios de los índices de saturación de la calcita, dolomita y yeso, y los valores mínimos, máximos y desviación estándar de los tres grupos hidroquímicos principales identificados. Las aguas subterráneas pertenecientes al grupo I (bicarbonatadas cálcico-magnésicas) podrían definirse, desde un punto de vista termodinámico, como subsaturadas o en equilibrio con respecto a la calcita y la dolomita, lo que indicaría que podrían darse procesos de disolución de ambas fases minerales en esta zona del acuífero. Con respecto al estado de saturación de la calcita y de la dolomita en las muestras de agua subterránea pertenecientes al grupo II (bicarbonatadas sulfatadas cálcico-magnésicas), éstas se encuentran en equilibrio o ligeramente sobresaturadas en ambas fases minerales. Los valores de saturación más bajos, calculados con respecto a la calcita y la dolomita, se han encontrado en el grupo III (sulfatadas cálcicas). En los tres grupos hidrogeoquímicos, los valores de saturación del yeso muestran un estado fuertemente subsaturado, con valores de saturación próximos al equilibrio solamente cuando se incrementan considerablemente los valores de concentración de sulfato debido a procesos de disolución de yeso (grupo III). La presión parcial del  $\text{CO}_2$  muestra valores más próximos a los atmosféricos ( $10^{-3,50}$ ) en el grupo III ( $10^{-2,50} \pm 10^{-0,31} \text{ atm}$ ), mientras que la  $p\text{CO}_2$  aumenta en los grupos II ( $10^{-2,44} \pm 10^{-0,44} \text{ atm}$ ) y I ( $10^{-2,33} \pm 10^{-0,31} \text{ atm}$ ).

## VII.2. PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS

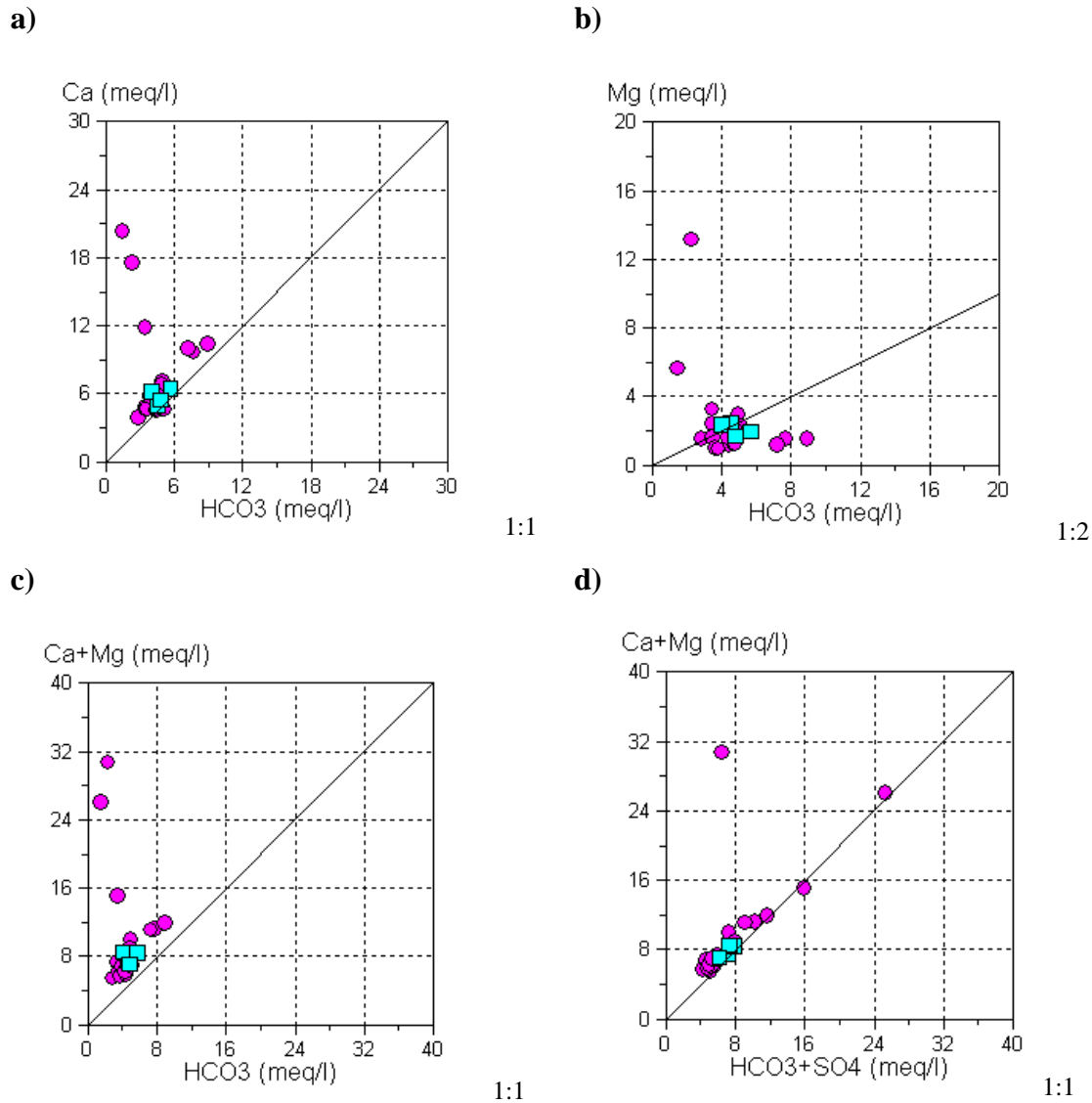
Los procesos hidrogeoquímicos identificados mostraron similitudes para las distintas campañas inter e intraanualmente. Los análisis de las 22 muestras de la campaña de mayo de 2002 se seleccionaron como representativos del agua del acuífero, dada la buena densidad de datos (Tabla 7.2).

El acuífero del Campo de Montiel está formado principalmente por calizas y dolomías, siendo el proceso de disolución de calcita (Capítulo II, Apartado II.2, Eq.7) la reacción química principal que controla la calidad del agua. Si el proceso de disolución de calcita fuera el único que explicara la composición química del agua subterránea, la relación entre el calcio y el bicarbonato debería ser próxima a la equivalencia 1:1 (Figura 7.4a). Sin embargo, el diagrama calcio-bicarbonato muestra que todas las muestras se sitúan por encima de la línea de equivalencia 1:1, sugiriendo que existe otra fuente de aporte de calcio en el acuífero. La Figura 7.4b muestra la relación entre el magnesio y el bicarbonato en las muestras de agua subterránea, que deberían mostrar una relación de equivalencia 1:2 si únicamente la disolución de dolomita (Capítulo II, Apartado II.2, Eq.8) fuera la reacción que explicara la composición hidroquímica del agua subterránea. Sin embargo, no se observa una relación clara entre ambos iones, que se sitúan por encima y por debajo de la línea de equivalencia 1:2. La Figura 7.4c muestra la relación  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}] : [HCO_3^-]$  para las muestras de agua subterránea. Si los procesos simultáneos de disolución de calcita y dolomita fueran los principales responsables de la composición química del agua subterránea, los puntos muestreados deberían situarse siguiendo la relación de carga equivalente 1:1. Sin embargo, éstos se localizan por encima de la línea de equivalencia, mostrando un enriquecimiento en calcio. Esto indica que el exceso de calcio puede explicarse por procesos de disolución de yeso (Capítulo II, Apartado II.2, Eq.9). Dado que las facies Keuper triásicas contienen areniscas y limonitas con margas y arcillas yesíferas, el proceso de disolución de yeso puede potencialmente liberar cantidades significativas de calcio y sulfato al agua subterránea.

El gráfico que representa las relaciones de concentración entre  $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$  y  $[SO_4^{2-} + HCO_3^-]$  mostraría una relación próxima a la línea de equivalencia 1:1 si los procesos de disolución de calcita, dolomita y yeso fueran las reacciones dominantes en el sistema.

Muestra	pH	C.E. ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	$\text{HCO}_3^-$ (mg/l)	$\text{Cl}^-$ (mg/l)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	$\text{NO}_3^-$ (mg/l)	$\text{Na}^+$ (mg/l)	$\text{K}^+$ (mg/l)	$\text{Ca}^{2+}$ (mg/l)	$\text{Mg}^{2+}$ (mg/l)	TDS (mg/l)	$\text{IS}_{\text{cc}}$	$\text{IS}_{\text{dol}}$	$\text{IS}_y$	Log $\text{pCO}_2$ (atm)
P1	7,37	1210	208,7	28,4	598,8	56,1	27,0	2,9	238,1	40,1	1073	0,24	-0,07	-0,58	-2,16
P2	7,43	5910	136,7	1942,7	201,2	12,0	708,1	3,4	352,7	160,5	3517	0,20	0,29	-1,11	-2,45
P3	7,58	531	267,9	6,0	15,6	41,1	3,7	0,8	92,7	14,7	450	0,36	0,12	-2,28	-2,23
P4	7,56	510	262,4	24,8	29,3	62,0	7,7	1,2	93,8	20,2	501	0,32	0,18	-2,02	-2,22
P7	7,48	569	288,0	23,4	30,3	89,1	5,9	0,9	115,4	15,1	568	0,36	0,04	-1,94	-2,10
P8	7,46	621	307,5	34,0	45,9	63,8	15,4	1,1	93,8	28,2	590	0,27	0,22	-1,86	-2,06
P9	7,96	580	231,2	14,9	41,9	64,9	8,5	1,0	116,4	12,0	498	0,74	0,71	-1,78	-2,69
P10	7,57	621	287,9	11,3	25,6	59,3	5,8	0,9	109,6	15,6	523	0,43	0,23	-2,02	-2,19
P11	7,69	524	220,1	10,3	27,9	57,5	5,6	0,7	94,2	12,7	436	0,39	0,11	-2,02	-2,43
P14	6,93	874	543,1	14,2	131,9	15,1	4,4	2,9	208,8	18,7	939	0,26	-0,31	-1,18	-1,29
P15	7,42	816	295,3	58,1	147,3	64,1	30,3	2,4	138,7	24,8	761	0,33	0,12	-1,25	-2,04
P17	7,77	658	212,0	32,6	98,3	40,2	22,2	1,7	93,3	20,2	521	0,41	0,36	-1,52	-2,53
P18	6,97	960	466,2	39,0	120,6	132,5	16,1	1,6	194,8	19,0	990	0,21	-0,38	-1,24	-1,40
P19	7,13	956	438,1	91,5	90,4	93,1	9,0	0,8	200,4	14,6	938	0,36	-0,20	-1,34	-1,58
P20	7,38	990	300,0	80,0	110,0	124,0	43,0	3,0	142,0	36,0	838	0,31	0,23	-1,39	-2,00
P22	7,50	2070	87,9	130,5	1141,2	53,3	70,8	7,5	408,8	69,1	1969	0,13	-0,30	-0,23	-2,68
P23	7,90	604	169,9	48,4	108,9	5,3	28,5	1,7	79,2	18,8	463	0,37	0,33	-1,53	-2,75
P24	7,96	808	207,4	56,7	116,6	84,7	30,9	2,4	98,1	29,7	635	0,58	0,86	-1,46	-2,74
M1	7,59	693	244,1	29,1	156,8	89,8	10,3	2,6	123,8	28,7	685	0,37	0,32	-1,26	-2,29
M2	7,58	585	291,7	31,2	64,0	49,8	10,9	0,6	109,0	20,7	578	0,42	0,34	-1,65	-2,20
M3	7,43	724	345,4	39,0	105,6	62,3	15,4	1,4	129,5	23,6	722	0,39	0,26	-1,41	-1,98
M4	7,46	640	274,6	48,2	130,6	34,5	23,2	1,7	98,6	30,2	642	0,21	0,12	-1,41	-2,11

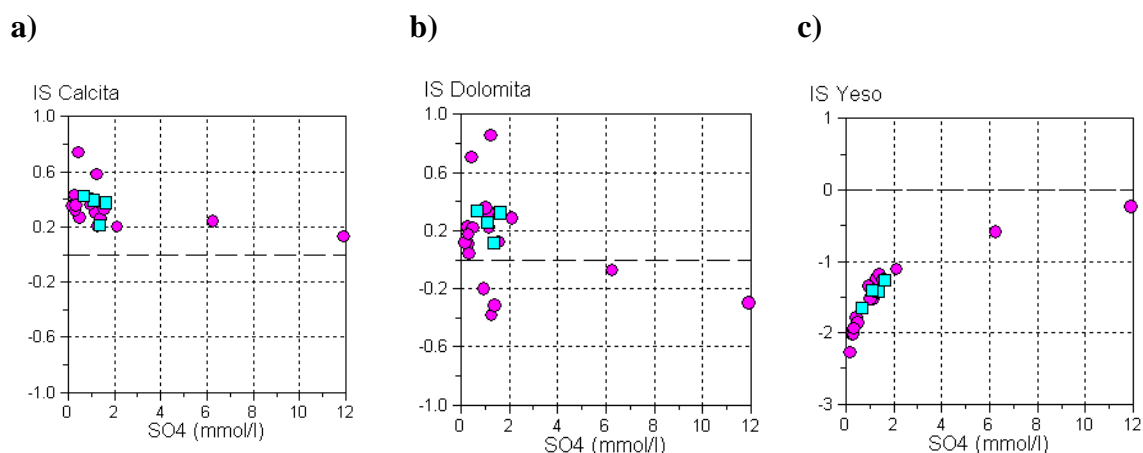
Tabla 7.2. Características físico-químicas de las muestras de agua subterránea recopiladas en mayo de 2002 del acuífero del Campo de Montiel. Código de las muestras: P, pozo o piezómetro; M, manantial. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos. Fuente: CHG e IGME, excepto los índices de saturación de la calcita ( $\text{IS}_{\text{cc}}$ ), la dolomita ( $\text{IS}_{\text{dol}}$ ) y el yeso ( $\text{IS}_y$ ) y TDS, sólidos totales disueltos, y la presión parcial del  $\text{CO}_2$  ( $\text{pCO}_2$ ), calculados con pHREEQC.



**Figura 7.4. Relación entre los cationes mayoritarios ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) y aniones mayoritarios ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) para las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel. Datos pertenecientes a mayo de 2002. Círculos rosas: pozos y piezómetros; cuadrados azules: manantiales.**

La Figura 7.4d indica que la mayoría de las muestras de agua subterránea están próximas a dicha línea, aunque se sigue observando un ligero exceso de calcio y magnesio, lo que sugiere que existe otro proceso que controla las interacciones agua-roca en el acuífero del Campo de Montiel. Este proceso podría ser el de dedolomitización, común en acuíferos carbonáticos donde el agua subterránea está en contacto con capas yesíferas.

De acuerdo con Plummer *et al.* (1990), la dedolomitización (Capítulo II, Apartado II.2, Eq. 10) consiste en la disolución simultánea de yeso y dolomita mientras la calcita precipita. Si se representan los índices de saturación de la calcita, la dolomita y el yeso en función de la concentración total del sulfato disuelto de acuerdo con Langmuir (1971), las muestras de agua representadas están sobresaturadas con respecto a la calcita (Figura 7.5), mientras que la dolomita y el yeso están en equilibrio y subsaturados respectivamente. Esto significa que pueden producirse procesos de precipitación de la calcita y disolución de dolomita y yeso.



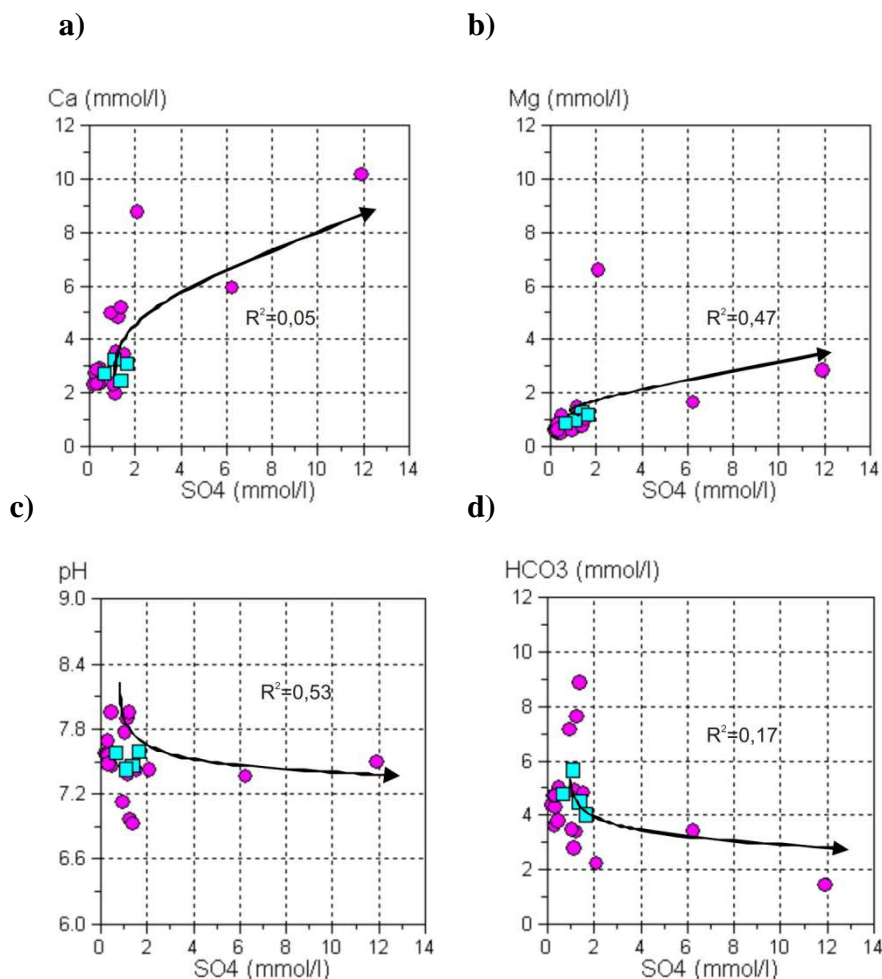
**Figura 7.5.** Comparación de los índices de saturación de a) calcita, b) dolomita y c) yeso en función de la concentración del sulfato disuelto de las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel pertenecientes a mayo de 2002. Círculos rosas: pozos y piezómetros; cuadrados azules: manantiales.

El aporte de calcio como consecuencia de la disolución de yeso causa una sobresaturación con respecto a la calcita y su subsecuente precipitación debido al efecto del ión común. Como consecuencia, la alcalinidad disminuye y facilita el proceso de disolución de dolomita. En el agua subterránea del Campo de Montiel, desde la zona de cabecera hasta la de descarga, se observa que la dedolomitización produce un incremento en las concentraciones de calcio, magnesio y sulfato (Figuras 7.6a y b), mientras se produce una disminución concomitante en la alcalinidad y en el valor del pH (Figuras 7.6c y d), (Hanshaw & Back, 1979; Back *et al.*, 1983).

Acorde con Plummer *et al.* (1990), estas tendencias serían más evidentes si no existieran variaciones considerables entre diferentes líneas de flujo y puntos de



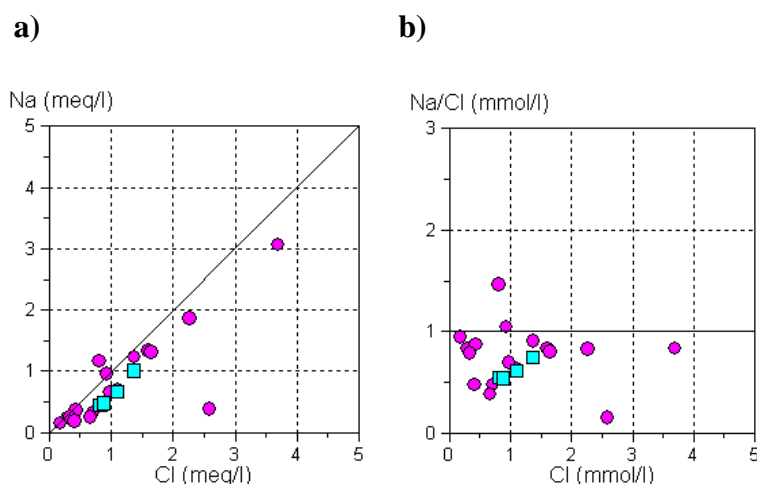
muestreo, debidas a factores como las diferencias en la composición del agua de recarga en cada punto, las variaciones locales de temperatura o incluso la existencia de otras reacciones además de la dedolomitización.



**Figura 7.6. Relación entre la concentración de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$  disueltos y pH, versus  $SO_4^{2-}$ , mostrando un incremento en la concentración de calcio y magnesio y una disminución de bicarbonato y pH como resultado del proceso de dedolomitización en el acuífero del Campo de Montiel. Datos de mayo de 2002. Círculos rosas: pozos y piezómetros; cuadrados azules: manantiales.**

El proceso de disolución de halita explica normalmente la presencia de los iones de  $Na^+$  y  $Cl^-$  en el agua subterránea. La Figura 7.7a muestra una buena correlación entre  $Na^+$  y  $Cl^-$ , próxima a la relación de equivalencia 1:1, sugiriendo que el proceso de disolución de halita explica las concentraciones de  $Na^+$  y  $Cl^-$  observadas en las aguas subterráneas del Campo de Montiel. A medida que el agua subterránea va adquiriendo mayor salinidad por una prolongada interacción roca-agua (aumentando su concentración en

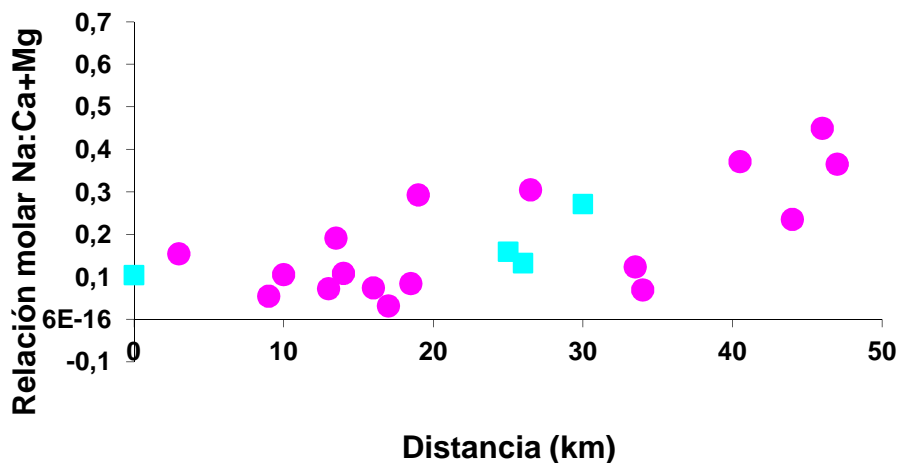
$\text{Cl}^-$ ), la relación molar  $\text{Na}:\text{Cl}$  debería ser igual al valor 1, dado que la única fuente de ambos iones es la disolución de halita.



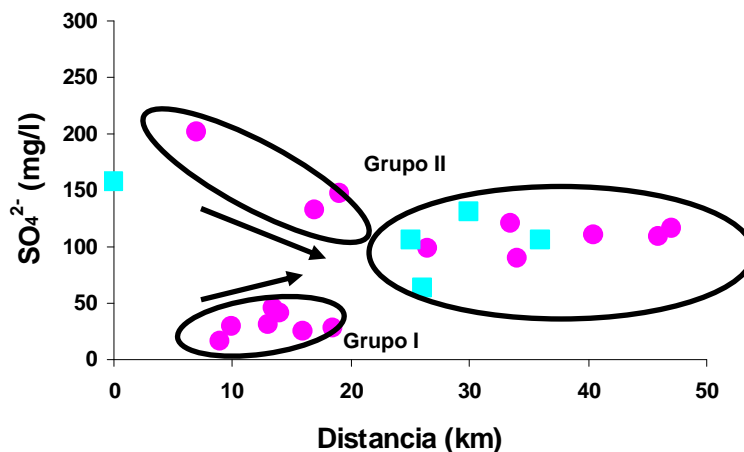
**Figura 7.7.** Gráficos de: a) relación equivalente del  $\text{Na}^+$  con respecto al  $\text{Cl}^-$ , mostrando que la disolución de halita es la única fuente de  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ ; y b) relación molar del  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  frente al  $\text{Cl}^-$ , mostrando que el intercambio iónico revertido es un proceso activo en el acuífero del Campo de Montiel. Datos de mayo de 2002. Círculos rosas: pozos y piezómetros; cuadrados azules: manantiales.

Sin embargo, en la Figura 7.7b se observa que prácticamente todas las muestras presentan una relación molar  $\text{Na}:\text{Cl}$  inferior al valor 1, sugiriendo que existen procesos de intercambio iónico en el acuífero. La explicación se basa en que en periodos húmedos todos los puntos muestran un ligero empobrecimiento en todos los cationes, así como una disminución en los índices de saturación de las principales fases minerales de la solución. Las aguas subterráneas se vuelven subsaturadas en calcita, produciendo un relativo incremento en la prevalencia de iones de  $\text{Na}^+$ . En la Figura 7.8 se observa que la relación molar  $\text{Na}:\text{Ca}+\text{Mg}$  aumenta a lo largo de las líneas de flujo, por lo que podría ser posible la existencia de un proceso de intercambio iónico revertido entre el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ . Además, se observa un enriquecimiento en sulfato a lo largo de las líneas de flujo del agua subterránea desde la cabecera de la cuenca (Figura 7.1), en el manantial del Pinilla (M1), hasta la zona final de descarga (P23-P24), cerca del pantano de Peñarroya (Figura 7.9). Dado que el yeso es la principal fuente de sulfato, este enriquecimiento podría indicar que la disolución de yeso es un proceso importante a lo largo de líneas de flujo preferenciales, en el que la red de fracturación hace que el agua subterránea esté en contacto con materiales evaporíticos.

El sulfato muestra una zona de mezcla en la parte central del acuífero, entre los grupos hidroquímicos I y II, alrededor de la zona más alta del sistema fluvio-lacustre del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera.



*Figura 7.8. Relación molar del Na:Ca+Mg con respecto a la distancia desde el manantial del Pinilla (MI), considerado como punto de origen, mostrando la prevalencia de los iones  $\text{Na}^+$  con respecto al  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  a lo largo de las líneas de flujo principales. Círculos rosas: pozos y piezómetros; cuadrados azules: manantiales.*



*Figura 7.9. Concentración de sulfato con respecto a la distancia desde el manantial del Pinilla (MI), considerado como punto de origen, mostrando que la disolución de yeso constituye un proceso importante a lo largo de las líneas de flujo preferenciales. Además, se observa una zona de mezcla entre los grupos hidroquímicos I y II en la zona central del acuífero. Círculos rosas: pozos y piezómetros; cuadrados azules: manantiales.*

### VII.3. ANÁLISIS FACTORIAL

Para identificar las variables asociadas a los diversos procesos que controlan la evolución hidroquímica del agua subterránea del Campo de Montiel, se ha realizado un análisis factorial de los componentes principales con todos los análisis de los puntos seleccionados entre 1994 y 2008 (Figura 7.1).

El análisis estadístico reveló cuatro factores principales, los cuales explican un 87% de la varianza total observada en los datos hidroquímicos (Tabla 7.3). El factor 1 explica el 41% de la varianza total y se caracteriza por la relación entre las variables de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , sólidos totales disueltos (TDS) y conductividad eléctrica (CE). Asimismo, se observa una relación con el  $\text{K}^+$  y con el índice de saturación del yeso ( $\text{IS}_y$ ), aunque con valores inferiores.

Variable	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
pH		-0,746	0,617	
CE	0,985			
$\text{HCO}_3^-$			-0,963	
$\text{Cl}^-$	0,988			
$\text{SO}_4^{2-}$	0,842			
$\text{NO}_3^-$				0,705
$\text{Na}^+$	0,981			
$\text{K}^+$	0,379			0,799
$\text{Ca}^{2+}$	0,809			0,501
$\text{Mg}^{2+}$	0,709			
TDS	0,982			
$\text{IS}_{\text{calcita}}$		-0,960		
$\text{IS}_{\text{dolomita}}$		-0,929		
$\text{IS}_{\text{yeso}}$	0,452			
$\text{pCO}_2$		0,561	-0,817	
Varianza total (%)	40,9	18,0	14,4	13,6

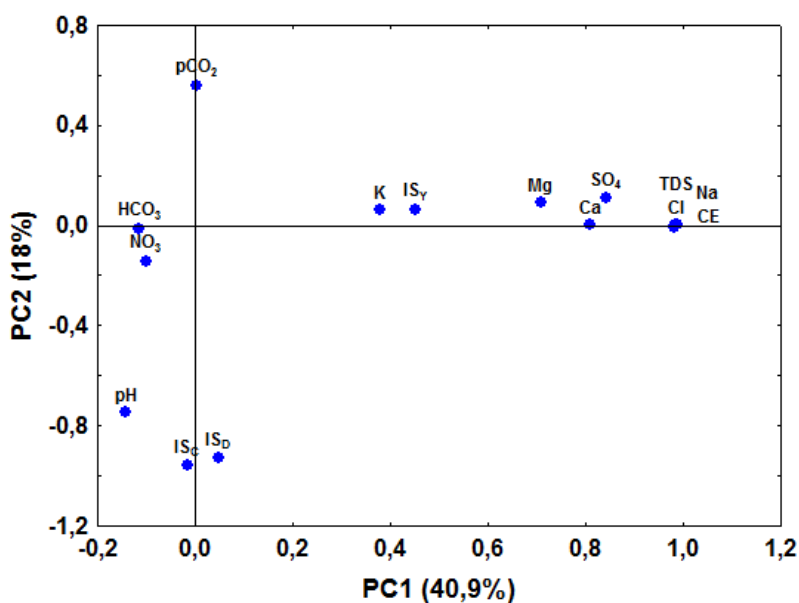
**Tabla 7.3. Resultados del análisis factorial de componentes principales con rotación Varimax aplicado a las variables hidroquímicas analizadas. Las siglas significan: CE, conductividad eléctrica; IS, índice de saturación; y TDS, sólidos disueltos totales.**

Panagopoulus *et al.* (2004) interpretaron que la relación entre estos valores era un indicador de intrusión marina en zonas costeras, mientras que López-Chicano *et al.*

(2001) asociaron este patrón a disolución de minerales evaporíticos. En el acuífero del Campo de Montiel, este factor se considera representativo de una prolongada interacción agua-roca con materiales evaporíticos, con un incremento de las concentraciones iónicas del agua subterránea como resultado de su disolución.

Por otra parte, el factor 2 (Tabla 7.3) explica el 18% de la varianza total. La disolución de calcita y dolomita consume  $\text{CO}_2$ , por lo que el valor de la  $\text{pCO}_2$  disminuye, aumentando, a su vez, el valor del pH. Lógicamente, estos procesos de disolución provocan un incremento en los índices de saturación de ambos minerales. La relación entre estas variables también fue identificada por Mohammadi (2009) en un acuífero carbonatado de los montes Zagros (Irán).

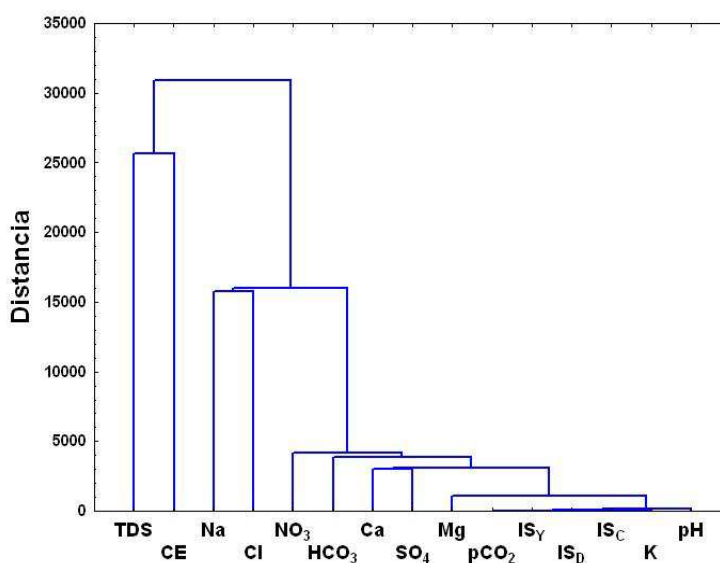
La Figura 7.10 muestra el análisis de las variables hidroquímicas estudiadas representadas frente a los factores 1 y 2. El factor 1, representado en el eje X, indica la evolución del agua subterránea a medida que ésta va cargándose en sales. La parte positiva representa las muestras de agua subterránea más salinas, con elevada concentración de solutos disueltos, mientras que en la parte negativa quedarían representadas las muestras menos evolucionadas y con bajo contenido en sales, como las carbonatadas.



**Figura 7.10.** Representación espacial de los dos primeros factores de las variables hidroquímicas estudiadas mediante el análisis de componentes principales (PCA).

Asimismo, el factor 2, representado en el eje Y, muestra la distribución de las variables acorde con el proceso de dedolomitización, quedando el pH y los ISc e ISd en la parte negativa frente a la  $pCO_2$  en la parte positiva. El  $HCO_3^-$  se sitúa en la zona central, indicando que está sometido a distintos procesos que, en unos casos permitirían aumentar su concentración (disolución) y, en otros, la harían disminuir (dedolomitización, disolución incongruente de la dolomita y degasificación).

El análisis de conglomerados es una técnica estadística cuyo objetivo es agrupar las distintas variables analizadas en conjuntos con un grado de asociación elevado. De esta forma, el dendograma de la Figura 7.11, al igual que el análisis factorial anterior, pone de manifiesto la relación proximal entre las variables, por una parte, las relacionadas con el equilibrio termodinámico de carbonatos (Ca, Mg,  $HCO_3^-$ ,  $pCO_2$ , IS<sub>y</sub>, IS<sub>c</sub>, IS<sub>d</sub>, pH) y, por otra, las debidas a la disolución de sales de yeso y halita (Na, Cl, Ca,  $SO_4$ , TDS, CE).



*Figura 7.11. Dendograma de las variables hidroquímicas analizadas utilizando el procedimiento del análisis de conglomerados jerárquico mediante el método de aglomeración simple y la medida euclídea de la distancia.*

El factor 3 (Tabla 7.3) se relaciona con los procesos de equilibrio termodinámico de carbonatos, explicando un 14% de la varianza total. Indica el proceso de precipitación de carbonatos por degasificación del  $CO_2$ , en el que al disminuir la  $pCO_2$  se produce la

precipitación de calcita, por lo que la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  disminuye, aumentando el pH del medio.

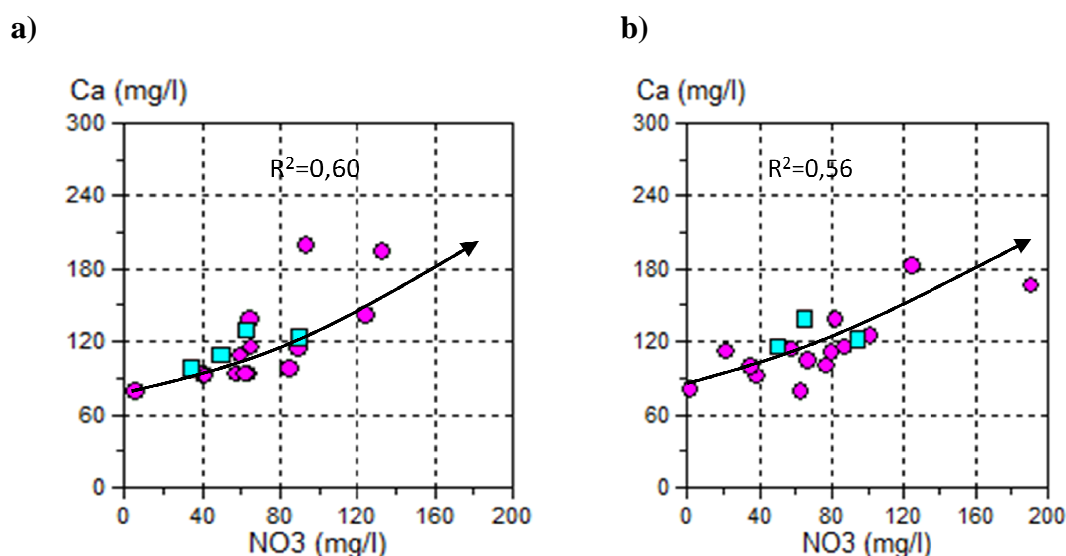
Por último, el factor 4 refleja la relación existente entre  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , los cuales explican el 14% de la varianza total y sugieren una influencia de los contaminantes, principalmente fertilizantes sintéticos, en el acuífero del Campo de Montiel, acorde con los resultados obtenidos por Lorite-Herrera *et al.* (2008) en un acuífero aluvial cuaternario de la provincial de Jaén. Este factor indica que los fertilizantes usados en el Campo de Montiel presentan una composición cálcica y potásica.

La posición del  $\text{NO}_3^-$  en la Figura 7.10 se relaciona con las muestras más carbonatadas, situadas en el lado negativo del eje X. Ésta es una relación lógica, dado que las parcelas agrícolas, a las que se les añaden fertilizantes nitrogenados, se ubican en las zonas centrales del acuífero, donde el grupo químico predominante del agua subterránea es el I (Figura 7.3). La ubicación del  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{K}^+$  indica que su presencia está ligada principalmente a la disolución de evaporitas, sin descartar otras posibles fuentes como los fertilizantes.

En la Figura 7.12, se muestra la buena relación existente entre las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en mayo y octubre de 2002 ( $R^2=0,60$  y  $R^2=0,56$ ), para las muestras de agua pertenecientes a los grupos hidroquímicos I y II, afectados por las actividades agrícolas. La relación entre ambas variables ha sido identificada en cada una de las estaciones climáticas durante todo el periodo de estudio, con coeficientes de determinación similares. No existen diferencias significativas entre años secos y húmedos o entre diferentes estaciones climáticas, tal como se puede apreciar en las Figuras 7.12a y b.

Los fertilizantes agrícolas aplicados en el acuífero del Campo de Montiel en sementera y cobertera se componen principalmente de nitrato amónico, amoniaco anhidro y urea (Capítulo IV, Apartado IV.4). También se utiliza el nitrato cálcico, uno de los fertilizantes más usados en España (Vitória *et al.*, 2004). Además, el calcio y el potasio están presentes en los fertilizantes compuestos de nitrógeno, potasio y fósforo (NPK), ya que en éstos el fósforo se proporciona en forma de fosfato de calcio. La relación entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{NO}_3^-$  también puede explicarse por disolución carbonática de la roca matriz por acción de la entrada de agua de lluvia rica en  $\text{CO}_2$  dentro del sistema de flujo

subterráneo. La respiración de las raíces incrementa la presión parcial del  $\text{CO}_2$  del suelo en la época de crecimiento de las plantas. La lixiviación del agua de lluvia a través de la superficie del suelo haría incrementar las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y la  $\text{pCO}_2$  del agua, facilitando la disolución de calcita en el epikarst y, por ende, aumentando la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$ . Por tanto, la relación entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{NO}_3^-$  sería debida a la lixiviación conjunta de ambos elementos desde la superficie del suelo, sin que ello implique un origen común. Sin embargo, no se ha encontrado relación entre el  $\text{NO}_3^-$  y otras especies relacionadas con la química de carbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ , pH,  $\text{pCO}_2$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) que apoye esta teoría.



*Figura 7.12. Relación entre las concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$  de las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel para: a) mayo 2002; y b) octubre 2002. Círculos rosas: pozos y piezómetros; cuadrados azules: manantiales.*

Por tanto, el exceso de calcio en el agua subterránea estaría parcialmente explicado por la infiltración de aguas meteóricas, contaminadas por fertilizantes que contienen calcio. Otro hecho importante a destacar es que este exceso de calcio podría ser causante, en menor medida, de las reacciones de dedolomitización identificadas, principalmente en la parte alta del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera, donde se dan los procesos de mezcla entre los dos grupos hidroquímicos principales. Algunos autores han relacionado el exceso de calcio en el agua subterránea con las actividades agrícolas (Panagopoulos *et al.*, 2004; Panagopoulos *et al.*, 2005). Sin embargo, el proceso de dedolomitización regido por entradas antropogénicas de calcio ha sido identificado



solamente por Pacheco & Szocs (2006) en sedimentos tipo loess en Hungría, que contenían calcita y dolomita, pero no minerales de yeso.

#### **VII.4. MODELIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA**

El programa NETPATH, que utiliza el método inverso de modelización, ha sido utilizado para determinar las reacciones hidrogeoquímicas que se producen durante la evolución del agua subterránea, a partir de las variaciones en la composición hidroquímica entre dos puntos situados en la misma línea de flujo. En primer lugar, el programa se ha utilizado para determinar los principales procesos hidrogeoquímicos que tienen lugar en el agua subterránea, y su distribución espacial en diferentes áreas del acuífero del Campo de Montiel, utilizando los datos hidroquímicos de mayo de 2002. En segundo lugar, la modelización con NETPATH se ha llevado a cabo en diferentes líneas de flujo representativas, para valorar la variación temporal de los diferentes procesos hidrogeoquímicos identificados anteriormente en diferentes estaciones climáticas, prestando especial atención a la magnitud del proceso en relación con periodos climáticos secos y húmedos y a la situación hídrica del acuífero.

La Tabla 7.4 muestra la distribución espacial de los resultados de transferencia de masas, atendiendo a distintas líneas de flujo, usando el programa NETPATH para los datos correspondientes a mayo de 2002. Las trayectorias de flujo I, entre las líneas de flujo P3-P10 y P4-P7, modelizadas reflejan la evolución hidroquímica de las muestras de agua subterránea en la zona de recarga, localizada en el área sureste del acuífero del Campo de Montiel (Figura 7.1). El máximo espesor del acuífero (75-125 m) en la cuenca que drena hacia las lagunas de Ruidera se localiza en este área. Los cuatro puntos poseen una composición  $\text{Ca}^{2+}\text{-HCO}_3^-$  y  $\text{Ca}^{2+}\text{-Mg}^{2+}\text{-HCO}_3^-$  (grupo I), por lo que no es esperable una gran influencia de los procesos de la disolución de yeso y dedolomitización en la composición química del agua subterránea. El proceso principal es la disolución de calcita ( $0,263\text{-}1,390 \text{ mmol kg}^{-1}$  de agua), mientras se produce la disolución de pequeñas cantidades de yeso y halita y, aparentemente, la disolución de dolomita es despreciable (Tabla 7.4).

Trayectorias de flujo (líneas de flujo)	Zona SE			Zona central		Zona NO	
	I			II		III	
	P4 → P7	P3 → P10	P14-P9 → P15	P15-P11 → P17	M2-M3 → M4	P17 → P24	
<b>Calcita</b>	1,390	0,263	-1,424	-0,915	-1,318	-0,512	
<b>Dolomita</b>	0,000	0,032	0,427	0,236	0,355	0,341	
<b>+ Yeso</b>	0,126	0,104	0,847	0,506	0,531	0,191	
<b>+ Halita</b>	0,201	0,149	1,226	0,383	0,397	0,680	
<b>CO<sub>2</sub> gas</b>	0,966	0,023	0,000	0,000	0,000	-0,312	
<b>Intercambio iónico</b>	-0,095	-0,029	-0,116	0,072	0,030	-0,151	
<b>Factor de dilución</b>	1,366						
<b>Porcentaje de mezcla</b>			0,27 (14)	0,18 (15)	0,38 (M3)		
			0,73 (9)	0,82 (11)	0,62 (M2)		

*Tabla 7.4. Resultados de la modelización mediante el método del balance de masas inverso, usando el programa NETPATH para diferentes líneas de flujo del acuífero del Campo de Montiel. Datos pertenecientes a mayo de 2002. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos.*

Las entradas de CO<sub>2</sub> en estas líneas de flujo, ubicadas en el área de recarga, son consistentes con la modelización de un sistema abierto en un acuífero no confinado. Las elevadas entradas de CO<sub>2</sub> entre los puntos P4-P7 (0,966 mmol kg<sup>-1</sup> de agua), ubicados en campos de cultivo, se explican como consecuencia de las actividades agrícolas, ya que la respiración de las raíces de las plantas incrementa la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo, el cual es lixiviado hacia el agua subterránea. Finalmente, los valores de intercambio iónico indican la presencia de procesos de adsorción de Na<sup>+</sup> por las arcillas, presentes en las capas arcillosas del Lías Medio (Capítulo V, Apartado V.1.2.2.2), y una liberación de los cationes Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup> a la solución en la zona de recarga del acuífero.

Las trayectorias de flujo II y III reflejan la evolución hidroquímica del agua subterránea en las zonas noroeste y central del acuífero (Figura 7.1). Los puntos presentan una composición Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> perteneciente al grupo II, en el que la disolución de yeso incrementa la componente sulfatada en las muestras de agua subterránea. El proceso principal aquí es la dedolomitización, lo cual se deduce de los valores de transferencia de masas de precipitación de calcita (0,512-1,424 mmol kg<sup>-1</sup> de agua), con disolución simultánea de dolomita (0,236-0,427 mmol kg<sup>-1</sup> de agua) y yeso (0,191-0,847 mmol kg<sup>-1</sup> de agua). Las facies Keuper triásicas están próximas a la superficie, en el que las fracturas ponen en contacto el Triásico a lo largo de estas líneas de flujo, por lo que la disolución de rocas evaporíticas (yeso y halita) adquiere un mayor protagonismo. Esto se puede observar en la Tabla 7.4, donde se aprecia que, en la zona SE del acuífero, la disolución de yeso (0,104-0,126 mmol kg<sup>-1</sup> de agua) y de halita (0,149-0,201 mmol kg<sup>-1</sup> de agua) es menor que en las zonas central y NO del mismo. El intercambio de CO<sub>2</sub> es un proceso inexistente en la zona central, mientras que la desgasificación predomina en la línea de flujo comprendida entre los puntos P17-P24, situados en la zona NO del acuífero. Con respecto al intercambio iónico, predomina la liberación de Na<sup>+</sup> y la adsorción de Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup> por las arcillas en la zona central del acuífero, mientras que en la zona NO predomina el enriquecimiento en Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup> y el Na<sup>+</sup> abandona la solución.

Un aspecto a resaltar es que el agua subterránea de la zona central del acuífero del Campo de Montiel presenta un proceso de mezcla entre dos tipos hidroquímicos de agua: Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (grupo I) y Ca<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>-HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (grupo II). Las líneas de flujo con orientaciones SE-NO y E-O, direcciones

principales de la fracturación en el Campo de Montiel, actúan como vías preferentes en la circulación del agua superficial y subterránea. Esto se confirma por la alta contribución a la composición hidroquímica (62-82%) que se aprecia entre los puntos iniciales (P9, P11 y M3) y los finales (P15, P17 y M4) de dichas líneas de flujo. Esto contrasta con lo que se produce en otras líneas de flujo que siguen direcciones de fracturación no preferentes, SSE-NNO y S-N, cuya contribución a la composición del agua entre los puntos iniciales (P4, P15 y M2) y los finales (P15, P17 y M4) es menor (18-38%). Se necesitaría un análisis más detallado para establecer si la mezcla entre los dos tipos químicos de agua, dulce y salina, puede afectar a la evolución química, hidrológica y biológica de los lagos y producir diferencias significativas entre lagos localizados en la parte alta y baja del sistema.

Una vez identificados los procesos hidrogeoquímicos principales que tienen lugar en cada zona del acuífero, se ha procedido al análisis de las variaciones temporales de los valores de transferencia de masas proporcionados por NETPATH, en simulaciones realizadas a lo largo de varias líneas de flujo representativas.

La Tabla 7.5 muestra la variación temporal de los resultados de transferencia de masas para la línea de flujo situada entre los puntos P12 y M2 (Figura 7.1), localizados en la zona central del acuífero del Campo de Montiel, para el periodo comprendido entre 1996 y 2000 y en las fechas en las que se dispone de datos para ambos puntos. Los procesos de disolución de calcita ( $0,430\text{-}0,641\text{ mmol kg}^{-1}$  de agua) y dolomita ( $0,060\text{-}0,283\text{ mmol kg}^{-1}$  de agua) ocurren en periodos húmedos, como el acontecido entre 1996-1998.

En octubre de 1999 y en mayo de 2000, años de precipitaciones menos intensas, el agua subterránea presenta un estado sobresaturado o en equilibrio con respecto a la calcita y la dolomita, por lo que la disolución de ambas fases minerales no es posible. Incluso, los aportes extra de  $\text{Ca}^{2+}$  por la disolución de yeso, pueden provocar la precipitación de calcita (octubre de 1999 y mayo de 2000) e incluso de dolomita (octubre de 1999) por el denominado efecto del ión común (dedolomitización).

Línea de flujo	Oct	Oct	Jun	Oct	May
P12 → M2	1996	1997	1999	1999	2000
Calcita	0,641	0,430	0,495	-0,643	-0,193
Dolomita	0,139	0,060	0,283	-0,219	0,410
+ Yeso	0,991	0,736	0,350	0,494	0,957
+ Halita	0,658	0,581	-0,017	0,147	0,350
CO <sub>2</sub> gas	0,509	0,392	-0,044	-1,310	0,179
Inter. iónico	-0,022	0,090	0,122	-0,004	0,130

*Tabla 7.5. Resultados del balance de masas inverso utilizando el programa NETPATH, para el periodo 1996-2000 a lo largo de la línea de flujo situada entre los puntos P12-M2. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos.*

La Tabla 7.6 muestra la variación temporal de los resultados de transferencia de masas en la zona de recarga para la línea de flujo situada entre los puntos P3 y P10 (Figura 7.1), localizados en la zona sureste del acuífero del Campo de Montiel, para el periodo comprendido entre los años 2001 a 2008. Como en el caso anterior, la disolución de calcita (0,197-0,370 mmol kg<sup>-1</sup> de agua) y dolomita (0,032-0,211 mmol kg<sup>-1</sup> de agua) se produce en los meses con elevadas precipitaciones (mayo 2002, octubre 2002, abril 2004 y mayo 2008), debido a la entrada de agua de lluvia rica en CO<sub>2</sub> atmosférico en el sistema (Vlahovic, 2000), lo que contribuye a su progresiva karstificación. Los procesos de disolución de yeso y halita, junto con el intercambio iónico revertido, no constituyen procesos importantes en esta área, cuyos valores de transferencia de masas están próximos a cero, dado que las facies Keuper triásicas se encuentran a una elevada profundidad en esta zona. Por otra parte, no hay un patrón claro de los valores de transferencia de masas para el intercambio de CO<sub>2</sub>. A pesar de la ausencia de lluvias en el mes de julio de 2002 (Tabla 7.6), es posible la disolución de calcita en este mes debido a que la respiración de las raíces de las plantas y de la flora bacteriana en las áreas de cultivo agrícola aumentan la concentración de CO<sub>2</sub> en el suelo, por lo que el agua de riego lixiviaría el CO<sub>2</sub> de origen edáfico, aumentando los procesos de disolución de calcita y dolomita.

Línea de flujo	May 2002	Jul 2002	Oct 2002	Sep 2003	Ene 2004	Abr 2004	Jul 2004	Sep 2004	Ene 2005	May 2008
<b>P3 → P10</b>										
<b>Calcia</b>	0,263	0,177	0,197	0,049	0,095	0,370	0,006	-0,040	0,011	0,271
<b>Dolomita</b>	0,032	0,017	0,067	0,008	-0,003	0,063	-0,005	-0,123	-0,009	0,211
<b>+ Yeso</b>	0,104	0,065	0,081	0,051	0,072	0,099	0,083	0,076	0,049	0,092
<b>+ Halita</b>	0,149	0,053	0,019	0,039	0,076	0,163	0,104	0,067	0,000	0,067
<b>CO<sub>2</sub> gas</b>	0,023	-0,305	-0,650	-0,414	0,103	-0,490	-0,399	-0,652	-0,683	0,180
<b>Inter. iónico</b>	-0,029	0,004	0,007	-0,002	-0,025	-0,038	-0,028	-0,021	-0,006	-0,014
<b>Precipitación (mm)</b>	74	0	47	24	25	104	21	34	25	65

*Tabla 7.6. Resultados del balance de masas inverso utilizando el programa NETPATH para el periodo 2001-2008 a lo largo de la línea de flujo situada entre los puntos P3-P10. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos.*

En el acuífero del Campo de Montiel, las entradas de agua allogénica se producen a través de fisuras, fracturas y estructuras kársticas como sumideros y canales, especialmente en periodos húmedos o tras eventos importantes de tormenta (Capítulo II, Apartado II.1). Como consecuencia, predomina un tipo de flujo rápido concentrado en estas redes de flujo subterráneas (Ford & Williams, 2007). Este hecho se constata observando los índices de saturación de los manantiales principales de la zona, que en meses lluviosos (esencialmente mayo y octubre) presentan estados subsaturados en calcita (Anexo VII), indicativos de un flujo rápido en conductos, mientras que en el resto del año se encuentran sobresaturados en calcita, indicativo de un flujo lento y difuso. En los meses húmedos, el nivel piezométrico dentro de las fracturas y conductos es superior al nivel piezométrico del acuífero circundante (Martin *et al.*, 2006), por lo que el agua allogénica subsaturada en calcita y dolomita penetra en el acuífero y comienza a disolver la matriz de la roca (Ritorto *et al.*, 2009). La disolución se produce en las zonas que rodean a los conductos, creando un halo friable de mayor permeabilidad que la roca matriz (Moore *et al.*, 2010). Consecuentemente, en el acuífero del Campo de Montiel la disolución de la roca matriz del endokarst se produce esencialmente en zonas próximas a las fracturas, conductos y canales, contribuyendo a su ensanchamiento y creando líneas preferenciales de flujo. Sin embargo, existe otro flujo adicional de tipo lento y difuso en el que el agua de lluvia subsaturada en calcita y dolomita y rica en CO<sub>2</sub> percola a través de la zona no saturada del suelo, por lo que se inician los procesos de disolución, lo que contribuye al desarrollo del epikarst. Frecuentemente, el agua alcanza la zona saturada en un estado de equilibrio o sobresaturación en calcita, por lo que cesa su proceso de disolución.

Por otra parte, durante los años cálidos el incremento de la temperatura causa una disminución en la solubilidad de la calcita (Langmuir, 1997; Moral *et al.*, 2008), lo que afecta esencialmente a las aguas superficiales, ya que las variaciones de temperatura en los acuíferos son prácticamente despreciables. En los meses o periodos más secos, las escasas lluvias son capaces de disolver pequeñas cantidades de calcita, alcanzando muy rápidamente su estado de sobresaturación en el epikarst, por lo que cuando el agua llega al nivel freático no es capaz de continuar disolviendo calcita de la roca matriz del endokarst. En el acuífero del Campo de Montiel, los valores más bajos de disolución de calcita (0,011-0,095 mmol kg<sup>-1</sup> de agua) y dolomita (0,008 mmol kg<sup>-1</sup> de agua o próximos a cero) se producen en los meses con menores precipitaciones (septiembre

2003, enero 2004 y enero de 2005, Tabla 7.6). Como consecuencia, el agua subterránea permanece sobresaturada en calcita debido a la ausencia de mezcla con aguas recientes procedentes de la recarga. De acuerdo con Martin *et al.* (2006), el nivel piezométrico del acuífero es superior al existente dentro de los conductos y fracturas, por lo que es el acuífero el que comienza a ceder agua a éstos últimos, estando el agua sobresaturada en calcita y dolomita debido a su mayor tiempo de residencia en el acuífero. Este agua no posee capacidad de disolución debido a su estado de saturación, por lo que crea una capa “protectora” en las paredes de los conductos que impide su desarrollo y ensanchamiento. Así, en los años más secos o en los meses cálidos, no se espera que se produzcan procesos de disolución en el endokarst, o incluso puede ocurrir la precipitación de pequeñas cantidades de calcita y dolomita (septiembre de 2004) debido al estado de sobresaturación de ambas fases minerales.

El proceso de mezcla de aguas de diferente naturaleza puede inducir cambios significativos en las reacciones de equilibrio, haciendo variar las molalidades y actividades de los iones individuales, lo que puede provocar la ocurrencia de diversos efectos no lineales, que de forma independiente no llegarían a producirse, como por ejemplo: disolución incongruente de una fase mineral por el efecto del ión común, incremento o disminución de la solubilidad por cambios en el valor del pH, incremento en la disolución de carbonatos por la mezcla de aguas con diferente contenido en CO<sub>2</sub> (efecto de corrosión), dolomitización, dedolomitización o intercambio iónico.

Estos procesos han sido identificados especialmente en acuíferos kársticos carbonáticos costeros, por mezcla de aguas dulces continentales con agua del mar, más salina (Back & Hanshaw, 1970; Plummer, 1975; Bögli, 1978). También se han documentado mezclas de aguas carbonáticas con diferente composición hidroquímica, salinidad y estados de saturación, sin la presencia de agua del mar (Wigley & Plummer, 1976), aunque son menos comunes. La mezcla de aguas carbónicas, saturadas con respecto a la calcita, con diferentes presiones parciales del CO<sub>2</sub> o diferente temperatura, puede conducir a un estado de subsaturación, produciendo disolución mineral (Bögli, 1965; Thrailkill, 1968). Incluso, puede darse el caso contrario, en el que partiendo de dos aguas subsaturadas en calcita se produce un estado de sobresaturación por la mezcla de ambas (Wigley, 1973).



En el acuífero del Campo de Montiel, la mezcla de aguas entre los grupos I y II en la parte alta del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera, promueve el proceso de dedolomitización por efecto del ión común ( $\text{Ca}^{2+}$ ). En la Tabla 7.7, se observan los valores de transferencia de masas para las reacciones modelizadas, resultantes del proceso de mezcla entre los puntos P9 y P11, pertenecientes al grupo I, y los puntos P14 y P15, pertenecientes al grupo II más salino, que explicarían la composición química de los puntos P15 y P17. Solamente se muestra la modelización realizada en los meses en los que se disponía de datos en los seis puntos analizados.

Línea de flujo P9 – P14 → P15		May 2002	Oct 2002	Jun 2003	Oct 2003	Oct 2004
Calcita		- 1,424	- 0,405	- 1,716	- 1,772	- 1,369
Dolomita		0,427	0,458	0,996	0,591	0,311
+ Yeso		0,848	0,762	1,052	1,190	1,074
+ Halita		1,226	1,140	1,197	1,446	1,021
CO <sub>2</sub> gas		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Inter. iónico		-0,116	-0,009	- 0,150	- 0,222	- 0,084
% Mezcla	(9)	0,73	0,86	0,84	0,80	0,72
	(14)	0,27	0,14	0,16	0,20	0,28

Línea de flujo P11 – P15 → P17		Jun 2001	May 2002	Oct 2002	Jun 2003	Oct 2003	Oct 2005
Calcita		- 1,128	- 0,915	-0,498	- 0,909	- 1,180	- 1,470
Dolomita		0,262	0,236	-0,150	0,218	0,324	0,087
+ Yeso		0,715	0,506	0,179	0,566	0,645	0,515
+ Halita		0,597	0,383	0,000	0,565	0,664	1,526
CO <sub>2</sub> gas		0,000	0,000	-0,045	0,000	0,000	0,000
Inter. iónico		- 0,029	0,072	-0,005	- 0,021	- 0,008	- 0,452
% Mezcla	(11)	0,96	0,82	0,47	0,93	0,98	0,96
	(15)	0,04	0,18	0,53	0,07	0,02	0,03

*Tabla 7.7. Resultados del balance de masas inverso utilizando el programa NETPATH para el periodo 2001-2008 a lo largo de las líneas de flujo situadas entre los puntos P9-P14→P15 y P11-P15→P17. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de los puntos.*

Como se puede observar en la Tabla 7.7, en esta zona se obtienen los valores más elevados de precipitación de calcita (valor máximo: 1,772 mmol kg<sup>-1</sup> agua) y disolución de dolomita (valor máximo: 0,996 mmol kg<sup>-1</sup> agua) y yeso (valor máximo: 1,190 mmol kg<sup>-1</sup> agua) por efecto del proceso de dedolomitización. Este proceso ocurre tanto en épocas lluviosas como en las de sequía, no apreciándose diferencias

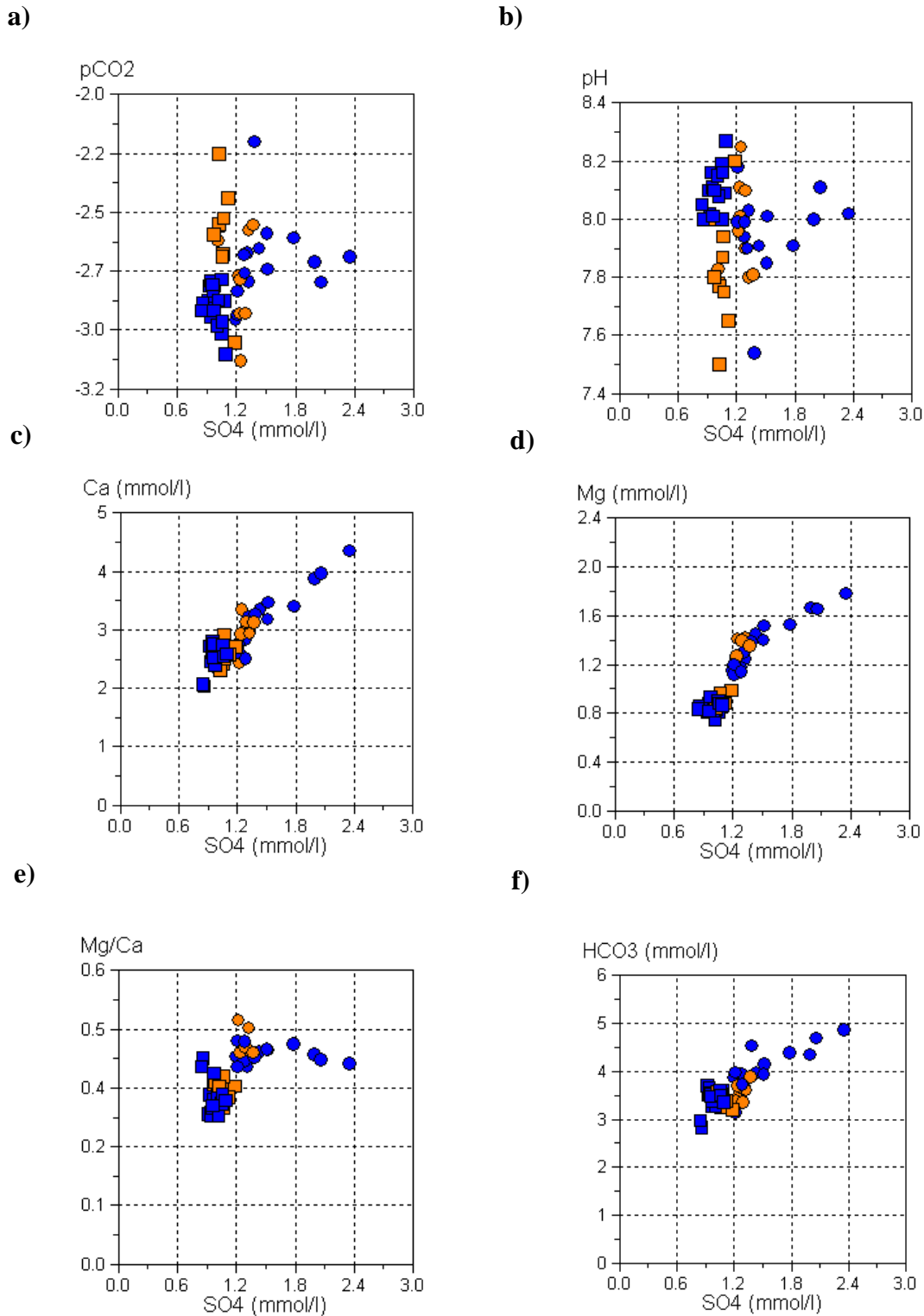
significativas entre ambas. El único hecho a destacar es que en los meses más lluviosos (mayo 2002, octubre 2002 y octubre 2004) aumentan los aportes procedentes de los puntos P14 y P15, por lo que la línea de flujo de dirección S-N o SSE-NNO gana importancia. Esto se debe, probablemente, a que aumenta el flujo en las fracturas y conductos de disolución cuya dirección coincide con dicha línea de flujo.

Los valores de transferencia de masas para la línea de flujo situada entre los puntos P17 y P24 (Tabla 7.8), localizados en la parte noroeste del acuífero del Campo de Montiel, mostraron que los procesos predominantes son la precipitación de calcita, junto con disolución de dolomita, yeso y halita. Además, el proceso de intercambio iónico invertido de  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$  aparece en las partes más occidentales del acuífero, en el que puede constituir un proceso importante cuando el ión  $\text{Na}^+$  es temporalmente el catión dominante. Este tipo de intercambio iónico es común cuando se produce una mezcla con aguas más salinas, identificado muy a menudo en acuíferos costeros como resultado de una intrusión marina (Pulido-Leboeuf, 2004). Las entradas de  $\text{CO}_2$  al sistema son variables; las pérdidas de  $\text{CO}_2$  ocurren generalmente en periodos secos en los que predomina un tipo de flujo lento, mientras que las entradas de  $\text{CO}_2$  (valores positivos) se producen en periodos húmedos, con estado de flujo alto. Esto se refuerza, además, por la intensa fracturación existente a lo largo del valle de las lagunas de Ruidera, lo que facilitaría la pérdida o la entrada de agua rica en  $\text{CO}_2$  al sistema. La variación de la concentración de  $\text{CO}_2$  en el agua subterránea afecta directamente al estado de equilibrio de la calcita y dolomita, por lo que la precipitación de calcita identificada anteriormente podría estar causada por procesos de desgasificación o dedolomitización, como se analizará a continuación.

La Figura 7.13 muestra la evolución entre los puntos P17 (representados por cuadrados) y P24 (representados por círculos) de diferentes variables químicas, diferenciados entre épocas secas, caracterizadas por un tipo de flujo lento (símbolos naranjas), y épocas húmedas, con un tipo de flujo más rápido y niveles piezométricos más elevados (símbolos azules). En épocas de sequía, el agua subterránea presenta un tipo de flujo lento, lo que favorece las pérdidas de  $\text{CO}_2$  por desgasificación y disminuye la presión parcial del  $\text{CO}_2$  (Figura 7.13a), aumentando el valor del pH (Figura 7.13b).

Línea de flujo P17 → P24	Oct 2001	Ene 2002	May 2002	Jul 2002	Oct 2002	Ene 2003	Abr 2003	Jul 2003				
Desgasificación												
Calcita	-0,092	-0,279	-0,512	-0,455	-0,104	-0,427	-0,208	-0,483				
Dolomita	0,377	0,438	0,341	0,482	0,461	0,417	0,329	0,314				
+ Yeso	0,218	0,179	0,191	0,210	0,340	0,267	0,262	0,251				
+Halita	0,771	0,714	0,680	0,779	0,759	0,717	0,623	0,513				
CO <sub>2</sub> gas	-0,943	-0,795	-0,312	-0,340	-0,651	-0,333	-0,200	-0,087				
Inter. iónico	-0,179	-0,133	-0,151	-0,189	-0,177	-0,160	-0,122	-0,097				
Precipitación anual (mm)	2001-2002 392		2002-2003 394									
Línea de flujo P17 → P24	Oct 2003	Ene 2004	Abr 2004	Jul 2004	Oct 2004	Ene 2005	Ago 2006	Nov 2006	Feb 2007	Nov 2007	Feb 2008	May 2008
Dedolomitización												
Calcita	-0,125	-0,284	-0,420	-0,736	-0,586	-0,597	-0,241	-0,703	-0,533	-0,538	-0,617	-0,564
Dolomita	0,528	0,549	0,435	0,296	0,450	0,381	0,507	0,293	0,316	0,890	0,524	0,712
+ Yeso	0,546	0,510	0,365	0,261	0,459	0,404	0,415	0,326	0,254	1,332	1,008	0,940
+Halita	0,917	0,971	0,652	0,465	0,824	0,623	0,638	0,587	0,553	1,877	1,552	1,552
CO <sub>2</sub> gas	-0,133	-0,324	-0,277	-0,197	0,083	-0,019	0,718	0,379	0,106	0,257	0,436	0,184
Inter. iónico	-0,186	-0,172	-0,047	-0,067	-0,170	0,105	-0,081	-0,104	-0,072	-0,507	-0,316	-0,465
Precipitación anual (mm)	2003-2004 580		2004-2005 199			2005-2006 373		2006-2007 500		2007-2008 480		

Tabla 7.8. Resultados del balance de masas inverso utilizando el programa NETPATH para el periodo 2001-2008 a lo largo de la línea de flujo situada entre los puntos P17 y P24. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua. Ver Figura 7.1 para la localización de las muestras.



**Figura 7.13.** Relación entre la presión parcial del  $\text{CO}_2$ , el valor del pH y las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , la relación  $\text{Ca}:\text{Mg}$  y  $\text{HCO}_3^-$  versus  $\text{SO}_4^{2-}$ , de las muestras de agua subterránea recogidas en los puntos P17 (representados por cuadrados) y P27 (representados por círculos) desde octubre de 2001 a mayo de 2008. Los símbolos naranjas representan momentos de flujo lento en épocas secas en las que predominan los procesos de desgasificación y disolución incongruente de dolomita, mientras que los símbolos azules representan estados de flujo alto con niveles piezométricos elevados, que favorecen el proceso de dedolomitización.

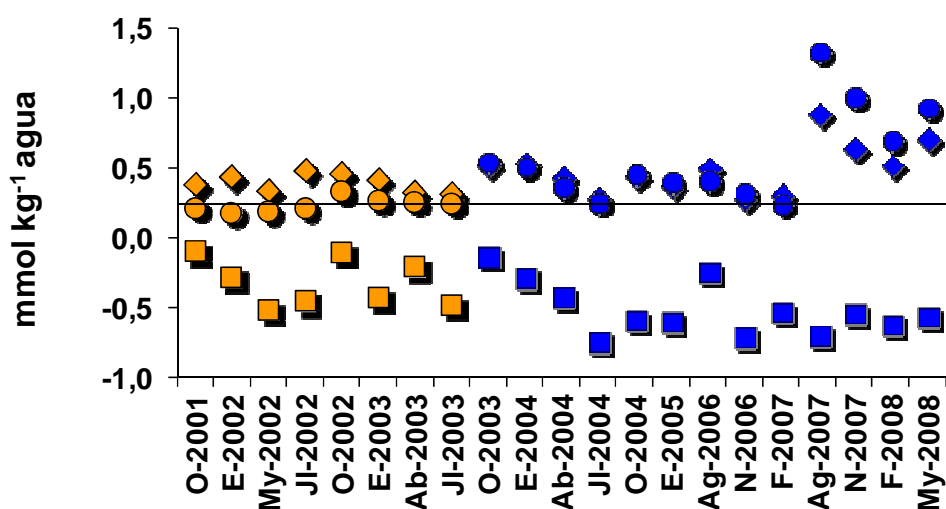
La pérdida de  $\text{CO}_2$  produce la precipitación de calcita, por lo que la alcalinidad disminuye y se desestabiliza la reacción de equilibrio de la dolomita, favoreciendo su disolución incongruente. Como consecuencia de este proceso de disolución incongruente de dolomita, la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  disminuye o permanece prácticamente constante por precipitación de calcita (Figura 7.13c), mientras que, debido a la disolución incongruente de dolomita, aumenta la concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  (Figura 7.13d), la relación Mg:Ca (Figura 7.13e) y, levemente, la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  (Figura 7.13f).

Por el contrario, en épocas húmedas (símbolos azules) se favorece la disolución de yeso, por lo que los aportes extra de  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución provocan la sobresaturación en calcita y su subsecuente precipitación por el efecto del ión común. Como consecuencia, disminuye el valor de la alcalinidad por lo que aumenta la  $\text{pCO}_2$  (Figura 7.13a) y disminuye el pH (Figura 7.13b). El resultado final del proceso de dedolomitización es un aumento significativo de  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 7.13c) y  $\text{Mg}^{2+}$  (Figura 7.13d) por disolución de yeso y dolomita, y un aumento de la relación Mg:Ca, aunque de menor importancia que por el proceso de desgasificación (Figura 7.13e). En un sistema abierto como el modelizado, al producirse entradas de  $\text{CO}_2$  a través del agua de lluvia (Tabla 7.8) se forma ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) y el agua subterránea se vuelve más agresiva y el proceso de disolución de dolomita se hace más efectivo, aumentando la concentración de  $\text{HCO}_3^-$  (Figura 7.13f).

La evolución temporal de los valores de transferencia de masas para los procesos de precipitación de calcita y disolución de dolomita y yeso se muestra en la Figura 7.14. En las épocas de sequía (símbolos naranjas, Figura 7.14), en las que los niveles piezométricos son bajos y el flujo predominante en la matriz es lento y difuso, la desgasificación produce precipitación de la calcita del orden de  $0,092\text{-}0,512 \text{ mmol kg}^{-1}$  de agua y rangos de disolución de dolomita de  $0,314$  a  $0,482 \text{ mmol kg}^{-1}$  de agua. La disolución de yeso ( $0,179\text{-}0,340 \text{ mmol kg}^{-1}$  agua) es un proceso de menor importancia en relación a las épocas húmedas, debido a que los índices de saturación del yeso están más próximos al equilibrio por una prolongada interacción roca-agua.

Por el contrario, en épocas húmedas (símbolos azules, Figura 7.14), en las que los niveles piezométricos son más elevados y predomina un tipo de flujo rápido en

conductos y fracturas, la disolución de yeso aumenta ( $0,254\text{-}1,332\text{ mmol kg}^{-1}$  de agua) al disminuir los índices de saturación del mismo por los aportes de agua de lluvia subsaturados. La precipitación de calcita adquiere mayores proporciones por efecto del ión común ( $0,125\text{-}0,736\text{ mmol kg}^{-1}$  de agua), por lo que se desestabiliza en mayor grado la reacción de la dolomita aumentando su disolución ( $0,293\text{-}0,890\text{ mmol kg}^{-1}$  de agua), igualándose en magnitud al proceso de disolución de yeso (dedolomitización). Este proceso se hace más patente a partir de la segunda mitad de 2007 y en 2008, debido a las lluvias intensas de mayo de 2007 (Capítulo IV, Apartado IV.2.2, Figura 4.5).



*Figura 7.14. Evolución temporal de los valores de transferencia de masas de los procesos de precipitación de calcita (cuadrados) y disolución de dolomita (rombos) y yeso (círculos) entre los puntos P17 y P24, diferenciando entre épocas secas (símbolos naranjas) y épocas húmedas (símbolos azules).*

En la Tabla 7.9 se muestran los valores máximos y mínimos de las diferentes reacciones implicadas en el proceso de dedolomitización obtenidos por modelización de transferencia de masas en diferentes acuíferos, de la literatura y de este estudio. De forma general, se observa la similitud de los valores obtenidos en esta Tesis Doctoral respecto a los de otros estudios realizados en diferentes acuíferos del mundo, por ejemplo en el acuífero kárstico no confinado de Liulin en China (Wang *et al.*, 2001). Los valores más elevados de precipitación de calcita por dedolomitización ( $22,52\text{ mmol kg}^{-1}$  agua) se han detectado en líneas de flujo profundas modelizadas como un sistema cerrado en el acuífero confinado de Madison (Montana) (Plummer *et al.*, 1990).

Fuente	Localización	Valor mínimo				Valor máximo			
		Calcita	Dolomita	Yeso	Halita	Calcita	Dolomita	Yeso	Halita
Auqué <i>et al.</i> (2009)	Zatagoza, España	-0,72	0,29	1,02	1,10	-1,93	0,82	1,06	1,15
Hadi & Al-Ruwaih (2005)	Kuwait, Kuwait	-1,03	0,50	0,36	5,97	-3,85	1,87	1,02	3,66
Hidalgo & Cruz-Sanjulián	Granada, España	-0,40	0,20	0,20	0,30	-22,70	10,90	22,80	0,60
Jones <i>et al.</i> (1997)	Texas, EEUU	-1,09	0,41	0,00	9,58	-8,07	4,25	5,74	0,46
López-Chhicano <i>et al.</i> (2001)	Córdoba, España	-1,50	0,80	0,85	-	-	-	-	-
Lorite-Herrera <i>et al.</i> (2008)	Jaén, España	-0,09	0,36	0,39	-	-1,86	1,45	0,49	-
Plummer <i>et al.</i> (1990)	Montana, EEUU	-0,18	0,14	0,15	-0,01	-22,52	10,70	18,59	55,74
Plummer & Sprinkle (2001)	Florida, EEUU	-0,30	0,29	0,37	-	-4,09	1,87	4,11	-
Sacks <i>et al.</i> (1995)	Florida, EEUU	-3,68	1,69	3,91	-	-12,39	5,86	17,72	-
Uliana & Sharp (2001)	Texas, EEUU	-1,45	0,89	1,83	3,39	-5,83	3,62	6,26	17,95
Wang <i>et al.</i> (2001)	Liulin, China	-0,70	1,96	1,89	-	-	-	-	-
Este estudio	Ciudad Real, España	-0,125	0,53	0,55	0,92	-0,74	0,30	0,26	0,47

Tabla 7.9. Valores mínimos y máximos del proceso de dedolomitización obtenidos mediante modelización por transferencia de masas en diferentes acuíferos del mundo. Datos bibliográficos y de este estudio. Los valores se dan en mmol kg<sup>-1</sup> agua.

Por el contrario, en ese mismo trabajo, en las zonas en el que el acuífero aflora en superficie, con líneas de flujo someras (sistema abierto) y presencia de numerosas formas kársticas, se obtienen valores más bajos de precipitación de calcita ( $0,18-1,87 \text{ mmol kg}^{-1}$  agua), que se asemejan bastante más a los obtenidos en este estudio (Tabla 7.9). Asimismo, los valores más altos de precipitación de calcita recogidos en el trabajo de Hidalgo & Cruz-Sanjulián (2001) se localizan en aquellas formaciones donde hay la presencia de margas y yesos, mientras que en el resto del acuífero los valores son más bajos.

De acuerdo con Sacks *et al.* (1995), los valores más elevados de transferencia de masas debidos al proceso de dedolomitización (precipitación de calcita y disolución de dolomita y yeso) están relacionados con líneas de flujo regionales más profundas, que han estado en contacto con los materiales evaporíticos durante un periodo prolongado de tiempo, que posteriormente convergen hacia las zonas de descarga. Acorde con estos resultados, es evidente que el proceso de dedolomitización es más importante cuanto mayor es la disponibilidad de yeso en las rocas (Hidalgo & Cruz-Sanjulián, 2001).

### **VII.5. KARSTIFICACIÓN EN EL ACUÍFERO DEL CAMPO DE MONTIEL**

La disolución de calcita es el proceso más importante en el desarrollo del paisaje kárstico en áreas carbonáticas. Actúa incrementando la porosidad de la matriz, a la vez que promueve el desarrollo de la fracturación y de la red de conductos y canales kársticos (Capítulo II, Apartado II.1, Figura 2.1). De acuerdo a los resultados anteriores, los procesos que explican la evolución hidroquímica del agua subterránea y la karstificación en el acuífero del Campo de Montiel están principalmente controlados por la recarga (tanto alogénica como difusa, Capítulo II, Apartado II.1, Figura 2.1). Esta afirmación se basa en la buena relación entre la precipitación y los valores de disolución de calcita ( $R^2=0,97$ , Tabla 7.6). No es la primera vez que se relaciona la tasa de denudación de un acuífero kárstico con la precipitación. White (1984) recopila estas tasas de diferentes acuíferos kársticos del mundo (Polonia, Canadá, Nueva Zelanda, Irlanda, Estados Unidos, etc), comprendidas entre 0-200 mm cada 1000 años, y las compara con la precipitación, obteniendo una clara correlación entre ambas variables. Shopov *et al.* (2006) reconstruyeron el desarrollo kárstico de la región de Alberta,



Canadá, en función de la precipitación de los últimos 280 años y de la temperatura de los últimos 1250 años. Encontraron que el 79% de la variación de la tasa de denudación es explicado por la precipitación. Asimismo, Garay *et al.* (1988) publicaron tasas de denudación comprendidas entre  $9\text{-}148\text{ m}^3\text{ km}^2\text{ a}^{-1}$  en diferentes acuíferos kársticos en España, donde las tasas más bajas corresponden a regiones semiáridas (en el Calar del Mundo, Albacete; y en Madrid) y las más elevadas a regiones de alta montaña (Picos de Europa, Asturias; y en Larra, Navarra).

En el presente estudio, la tasa de denudación calculada es de  $9,037\text{ m}^3\text{ km}^2\text{ a}^{-1}$ , una de las más bajas, similar a las obtenidas para la región kárstica del Calar del Mundo, en Albacete (Garay *et al.*, 1988). Esta tasa no tiene en cuenta otras variables como el tipo de recarga, el espesor de la zona no saturada, las diferencias en la porosidad, los procesos de precipitación mineral, la velocidad del flujo subterráneo y el tiempo de tránsito, entre otras.

En la Figura 7.15 se muestra un modelo conceptual de los diferentes procesos que afectan al acuífero del Campo de Montiel.

A lo largo de la línea de flujo I, que representa la zona de recarga del acuífero, el espacio neto medio generado por disolución de calcita por recarga alogénica en los meses lluviosos es de  $0,010 \pm 0,007\text{ cm}^3\text{ l}^{-1}$ . Este valor se ha obtenido multiplicando los moles de calcita disueltos (Tablas 7.5 y 7.6) por su volumen molar ( $36,93\text{ cm}^3$ ). Esto contribuye al desarrollo del endokarst del área de cabecera del acuífero, principalmente en las zonas circundantes a los canales y fracturas (Figura 7.15). De acuerdo con Ritorto *et al.* (2009), la disolución por recarga difusa está mucho más distribuida espacialmente y el volumen generado es similar en magnitud al incremento de porosidad estimado mediante la recarga alogénica. Según esto, se podría estimar que el espacio neto generado en el epikarst del acuífero del Campo de Montiel mediante recarga difusa es del orden de  $0,010 \pm 0,008\text{ cm}^3\text{ l}^{-1}$ .

En épocas húmedas, todas las reacciones son catalizadas por las entradas recientes de agua procedente de la precipitación y los procesos ocurren rápidamente, especialmente el de la disolución de yeso (Raines & Dewers, 1997).

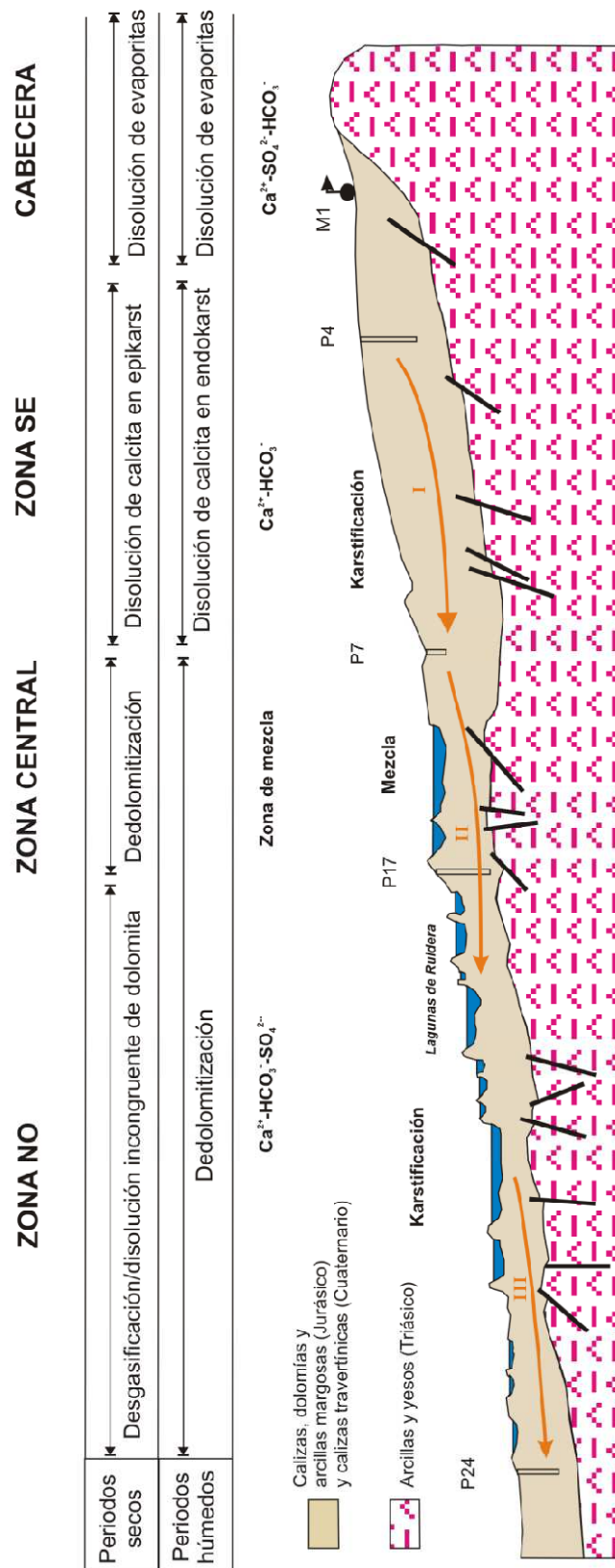


Figura 7.15. Modelo conceptual mostrando los procesos hidrogeoquímicos identificados en el acuífero del Campo de Montiel (ver Figura 7.1 para la localización de las áreas y de los pozos). Las fracturas están representadas con líneas negras sólidas. Las flechas rojas representan las líneas de flujo.

La disolución de evaporitas en las zonas noroeste y central del acuífero del Campo de Montiel, especialmente en épocas húmedas, proporciona el exceso de calcio necesario para producir el proceso de dedolomitización (Figura 7.15), que tiene lugar a lo largo de las líneas de flujo II y III. El volumen producido por la disolución de 1 mol de dolomita ( $64,36 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) y 1 mol de yeso ( $74,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) es mayor que el volumen generado por la precipitación de 2 moles de calcita ( $73,86 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) (Raines & Dewers, 1997; Auqué *et al.*, 2009), de acuerdo con la relación estequiométrica del proceso de dedolomitización (Capítulo II, Apartado II.2.6, Eq. 11).

En la zona central del acuífero, a lo largo de la línea de flujo II, situada entre los puntos P9-P14  $\rightarrow$  P15 y P11-P15  $\rightarrow$  P17 caracterizados por procesos de mezcla de aguas, la porosidad media producida en el acuífero del Campo de Montiel debido a dedolomitización es del orden de  $0,04 \pm 0,02 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}$ . Los valores de porosidad obtenidos a lo largo de la línea de flujo III (P17-P24) varían entre  $0,011$  y  $0,131 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}$  (valor medio de  $0,06 \pm 0,03 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}$ ). Estos valores de incremento de porosidad por dedolomitización son unas cinco veces superiores a los valores de incremento de porosidad obtenidos por disolución de calcita.

En las zonas más occidentales del acuífero, la desgasificación del  $\text{CO}_2$  y la disolución incongruente de dolomita también son responsables de la variación de la porosidad. A partir de los datos de la Tabla 7.8, el volumen producido por la disolución de 1 mol de dolomita ( $64,36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) es mayor que el volumen generado por la precipitación de 1 mol de calcita ( $36,93 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). La porosidad generada por este proceso varía entre  $0,002$  y  $0,025 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}$  (valor medio de  $0,014 \pm 0,008 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}$ ), mucho menor que el incremento de porosidad generado por dedolomitización.

Los resultados anteriores muestran que la disolución de calcita es el proceso principal que genera karstificación en las áreas de recarga, especialmente en periodos húmedos. Además, la dedolomitización también contribuye al desarrollo del karst en las áreas de descarga produciendo un incremento neto en la porosidad (Bischoff *et al.*, 1994) cinco veces superior al generado por disolución de calcita, especialmente durante las épocas lluviosas. Sin embargo, el incremento de porosidad no tiene por qué estar distribuido homogéneamente, por lo que puede disminuir a escala local (Auqué *et al.*, 2009). Debido a esto, la dedolomitización puede constituir un mecanismo importante de

karstificación, que producirá subsidencias, colapsos y disolución de las rocas del basamento a lo largo de las líneas preferenciales de flujo. Por tanto, es esperable que el proceso de karstificación en el acuífero del Campo de Montiel y en otros acuíferos kársticos del mundo ocurra principalmente en las épocas húmedas o durante los eventos importantes de tormenta (Uliana & Sharp, 2001; Screatton *et al.*, 2004; Ritorto *et al.*, 2009).



---

## **VIII. MODELIZACIÓN DEL FLUJO Y DEL TRANSPORTE DE NITRATO**

---



## **VIII. MODELIZACIÓN DEL FLUJO Y DEL TRANSPORTE DE NITRATO**

### **VIII.1. INTRODUCCIÓN**

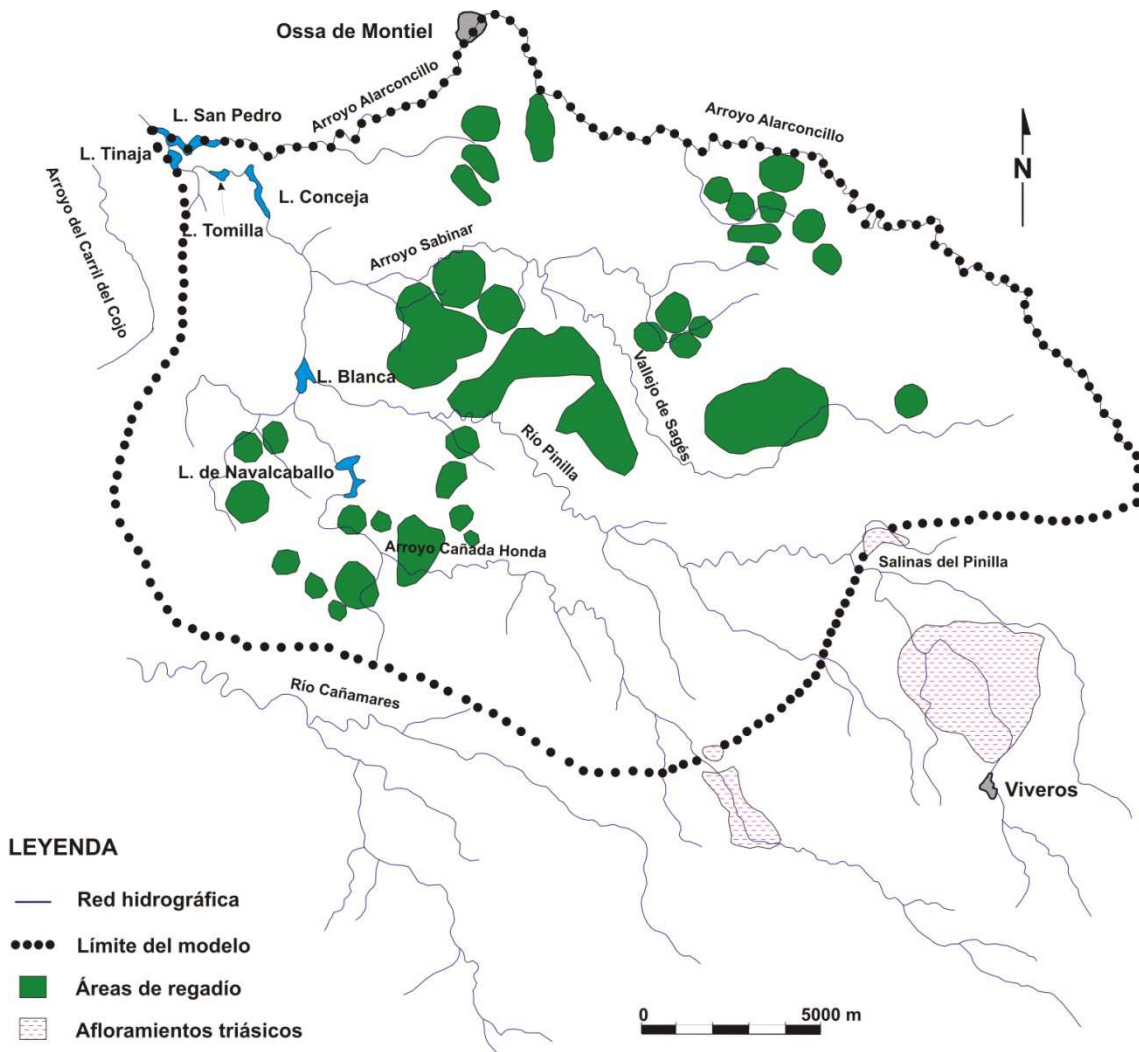
En este capítulo se describe la construcción, calibración y validación de dos modelos: uno de flujo, cuyo objetivo principal es profundizar en el conocimiento del comportamiento y la evolución hidrogeológica del acuífero del Campo de Montiel, y otro de transporte de nitrato, que permite mejorar el conocimiento sobre los procesos de transporte y transformación del nitrato en el acuífero.

Inicialmente, se planteó la modelización de todo el acuífero del Campo de Montiel. Se trata de un acuífero kárstico, carbonatado, no homogéneo, del que se conoce relativamente poco sobre la localización y geometría de la red de conductos y fisuras que controla el flujo de agua subterránea. Además, habría sido necesario simular una cadena de catorce lagunas encadenadas y encajadas, en algunos casos con desconexión hidráulica entre ellas. Todo esto, unido a la falta de datos necesarios para su modelización y los requerimientos computacionales que exigía, lo convertían en una tarea ardua, compleja e inviable. Teniendo en cuenta que la presente Tesis Doctoral se centra en la laguna Conceja, situada en la cabecera del sistema lagunar, se decidió que fuera ésta el dominio del modelo (Figura 8.1) y que la zona modelizada fuera la cabecera de las lagunas de Ruidera, topográficamente más homogénea, en la que se concentra la mayor densidad de parcelas agrarias, se producen las mayores extracciones de agua para regadío y se adicionan altas cargas de fertilizantes nitrogenados al terreno para mejorar la producción del cultivo.

### **VIII.2. MODELIZACIÓN DEL FLUJO DE AGUA SUBTERRÁNEA**

La modelización del acuífero del Campo de Montiel en la zona de cabecera del sistema lagunar (Figura 8.1) se llevó a cabo mediante la utilización del código MODFLOW de diferencias finitas, tal y como se describe en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2. Como ya se describió en dicho capítulo, la construcción del modelo requiere de la discretización del mismo, la definición de los parámetros hidráulicos y de los datos pertenecientes al balance hídrico, como la recarga y las extracciones de agua.





*Figura 8.1. Situación de los límites hidrográficos e hidrogeológicos de la zona de cabecera del sistema lagunar y ubicación de las áreas agrícolas de regadío.*

Una vez introducidos los datos de entrada, se procedió a la calibración y validación del modelo y a la realización de un análisis de sensibilidad, para certificar la validez del mismo. El periodo calibrado se estableció entre octubre de 1997 y septiembre de 2008.

La modelización del flujo permite:

- Mejorar el conocimiento actual sobre el funcionamiento del acuífero.
- Establecer los potenciales hidráulicos en un estado medio de equilibrio.
- Definir las trayectorias del flujo de agua subterránea.
- Estimar las velocidades del flujo de agua subterránea.
- Realizar el balance hídrico del acuífero.

- Predecir la evolución espacial y temporal del flujo de agua subterránea bajo diferentes escenarios futuros.

### **VIII.2.1. Calibración y validación del modelo**

La calibración se usa para evaluar la efectividad del modelo como herramienta para reproducir los niveles de la lámina de agua a lo largo de un determinado periodo de tiempo. Esta calibración se ha realizado tanto en régimen permanente (bajo condiciones no alteradas) como en régimen transitorio. Los puntos de observación utilizados para la calibración se observan en la Figura 8.2. La equivalencia de la nomenclatura asignada por los diferentes organismos de gestión y la asignada en la presente Tesis Doctoral se muestra en el Anexo II.

El régimen permanente es independiente del tiempo. Para su simulación no se tienen en cuenta las extracciones de agua subterránea para regadío y se asume un valor de recarga medio constante y uniformemente distribuido. El régimen permanente indicaría el estado promedio del sistema previo a la explotación del acuífero, en el que se alcanzaría un equilibrio entre los flujos de entrada y salida. En el área modelizada, la precipitación media fue de  $495,3 \text{ mm a}^{-1}$  durante el periodo de octubre de 1997 a septiembre de 2008. La recarga media anual calculada es de  $90,37 \text{ mm a}^{-1}$ ,  $18,2\%$  de la precipitación media anual, que en el área estudiada en esta Tesis Doctoral,  $312,8 \text{ km}^2$  situados en la zona de cabecera del sistema lagunar, corresponde a  $28,3 \text{ hm}^3$ . Si dicha recarga se extrapola a la superficie total del acuífero ( $2575 \text{ km}^2$ ) se obtiene un valor de  $232,7 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$ . Montero (2000) la evalúa en  $238 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$ , datos que encajarían con los obtenidos en la presente Tesis Doctoral. López (1996) estima su valor entre  $100$  y  $350 \text{ hm}^3$ , equivalentes a valores de infiltración de  $10\text{-}20\%$  de la precipitación, mientras que otros organismos obtienen valores inferiores como IGME-IRYDA (1979) y CEDEX (2008), que la cifran en  $175$  y  $126 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$ , respectivamente. Plata-Bedmar (2006) estudió la recarga de este acuífero analizando la concentración de tritio, y obtuvo un valor de  $120 \text{ mm a}^{-1}$  ( $309 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$ ). Como se puede observar, hay una amplia variabilidad en la estimación, que depende, principalmente, de la serie climática analizada, lo que evidencia la fragilidad del funcionamiento del sistema, dado que el acuífero se encuentra situado en una región semiárida de clima mediterráneo seco con fuertes variaciones interanuales.

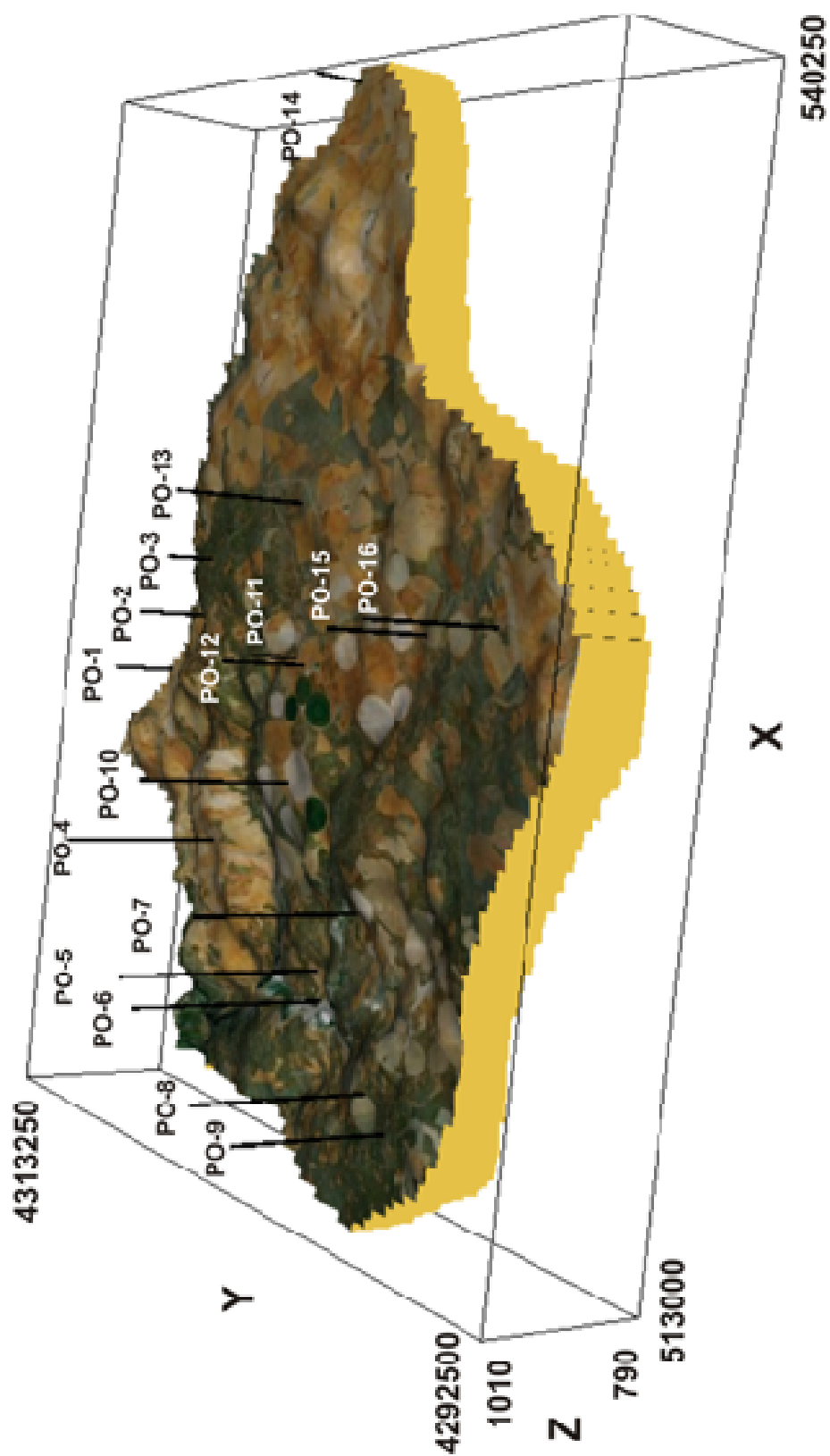


Figura 8.2. Puntos de observación sobre fotografía aérea utilizados para la calibración del modelo y coordenadas del mismo. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.

Utilizando el valor de recarga medio, la calibración del régimen permanente se llevó a cabo ajustando los valores de los parámetros conductividad hidráulica, porosidad y conductancia de los drenes mediante la técnica ensayo y error.

Inicialmente, se asignó un valor medio de conductividad hidráulica ( $k$ ), tal y como se describe en la metodología (Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2), dado el carácter aparentemente homogéneo del acuífero, comprobándose la ineficacia de dicha configuración. Por tanto, se decidió aplicar una modelización de tipo doble medio poroso continuo equivalente (*double continuum equivalent porous media*), teniendo en cuenta la permeabilidad primaria de la matriz y la permeabilidad secundaria de la red de fracturación.

El valor más bajo de conductividad hidráulica se asignó a la matriz porosa y un valor más elevado a la red de fracturación. A las zonas de contorno de las fracturas y a la zona de cabecera de las lagunas Conceja y Blanca se les dio un valor intermedio de conductividad hidráulica. Esto es coherente con los resultados obtenidos en el capítulo anterior (Capítulo VII, Apartado VII.4), en el que se confirma que el proceso de disolución de la roca matriz se produce esencialmente en zonas próximas a las fracturas, conductos y canales, contribuyendo a su ensanchamiento y creando lo que se ha denominado como halo friable (Moore *et al.*, 2010). Por otra parte, el proceso de dedolomitización contribuye al desarrollo del karst, especialmente en la zona de cabecera del sistema fluvio-lacustre (Capítulo VII, Figura 7.15). Este proceso incrementa la porosidad en las zonas de cabecera de las lagunas Conceja y Blanca y también la permeabilidad, ya que, al ser una zona de descarga de poco espesor, los canales o conductos kársticos se encuentran probablemente interconectados. Finalmente, en la zona SE también se asignó un valor bajo de conductividad hidráulica dado que en esta zona afloran los materiales del Lías medio que presentan menor permeabilidad por su carácter margoso. Además, existen barreras impermeables triásicas que compartimentan el acuífero y disminuyen su permeabilidad, como puede observarse en el mapa de profundidades del Triásico (Capítulo V, Figura 5.3). Todos los valores de conductividad hidráulica se ajustaron posteriormente durante la fase de calibración en régimen transitorio.

Al igual que en el caso de la conductividad hidráulica, se asignó un valor más elevado de porosidad a la red de fracturación y un valor más bajo a la matriz carbonatada.

El valor de conductancia de los drenes se ajustó manualmente, para evitar grandes variaciones de nivel entre celdas contiguas del modelo. Los valores finales de conductancia asignados a los drenes se relacionan en la Tabla 8.1.

	Nº de celdas	Conductancia hidráulica (m <sup>2</sup> d <sup>-1</sup> )	Cota (m)
<b>Laguna Tomilla</b>	5	5000	840
<b>Laguna Conceja</b>	11	5000	840
<b>Manantial del Ossero</b>	1	5000	857
<b>Manantial Borbotón</b>	1	10000	877
<b>Laguna Blanca</b>	8	10000	877

*Tabla 8.1. Valores de conductancia hidráulica, cota y número de celdas asignadas a los drenes ubicados en el área modelizada.*

El modelo en régimen transitorio se llevó a cabo mediante una discretización del tiempo en forma trimestral desde octubre de 1997 hasta septiembre de 2008, con un total de 44 pasos de tiempo, teniendo en cuenta periodos húmedos y secos para asegurar el correcto funcionamiento del modelo en diferentes situaciones hídricas. Se introdujeron valores trimestrales de recarga y de extracciones de agua por bombeo, para uso agrícola principalmente.

La recarga ya no es un valor constante y uniformemente distribuido, sino que representa un valor trimestral calculado mediante la utilización del método directo del balance hídrico, o balance de agua en el suelo, tal y como se describe en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.2.5. La variación de la recarga modelizada a escala mensual en función de la precipitación se puede observar en la Figura 8.3. La recarga es nula en el año hidrológico 04-05, el más seco de la serie, y el 39 % en el año hidrológico 03-04, el más húmedo de la serie modelizada.

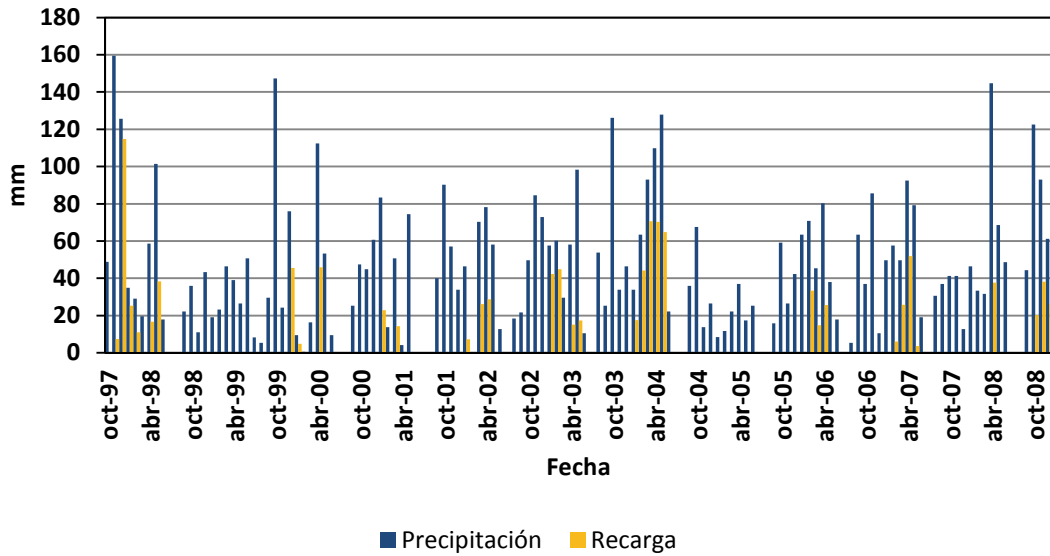


Figura 8.3. Variación de la recarga en función de la precipitación para el periodo modelizado.

El balance de agua en el suelo (Figura 8.4), realizado a partir de los datos medios mensuales de precipitación, ETP y ETR del periodo modelizado, muestra que el suelo presenta excedentes de agua principalmente a partir de las lluvias otoñales e invernales ( $P > ETR$ ), desde octubre a abril. La precipitación es superior en primavera, pero la elevada ETR en esos meses hace que el suelo presente un estado de déficit de agua en primavera y verano.

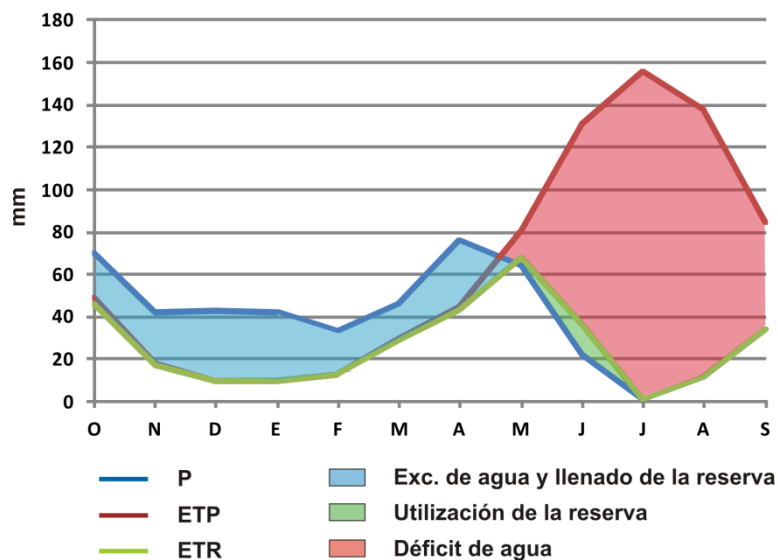
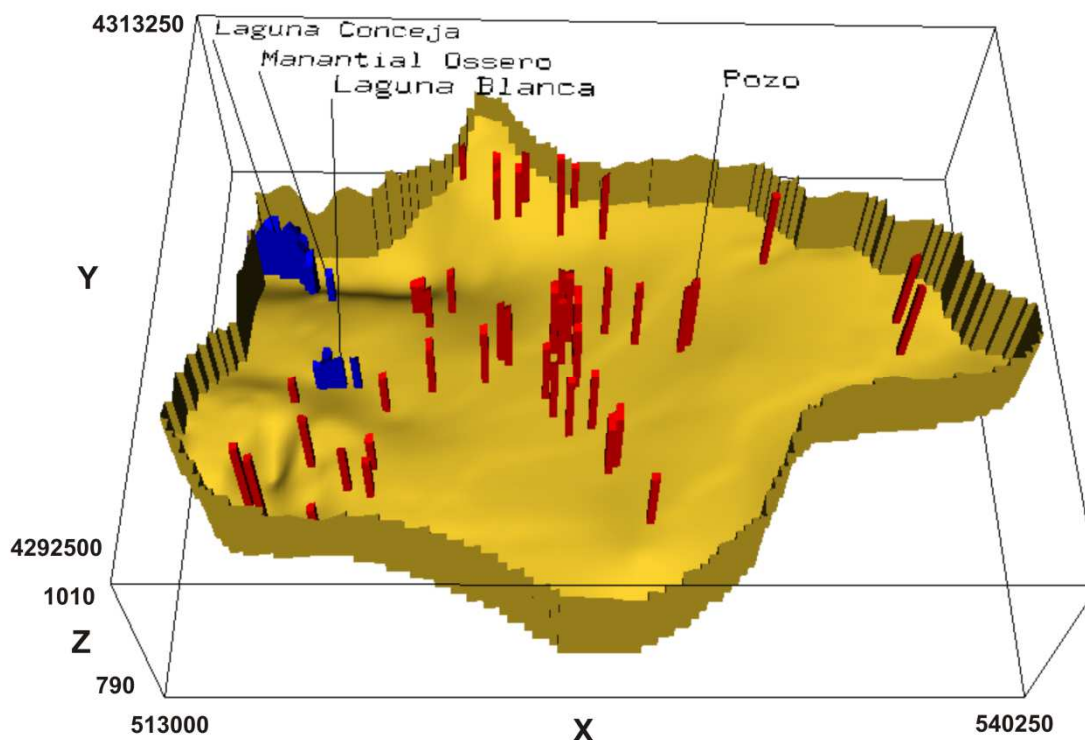


Figura 8.4. Balance mensual promedio de agua en el suelo en la cuenca modelizada para el periodo 1997-2008.

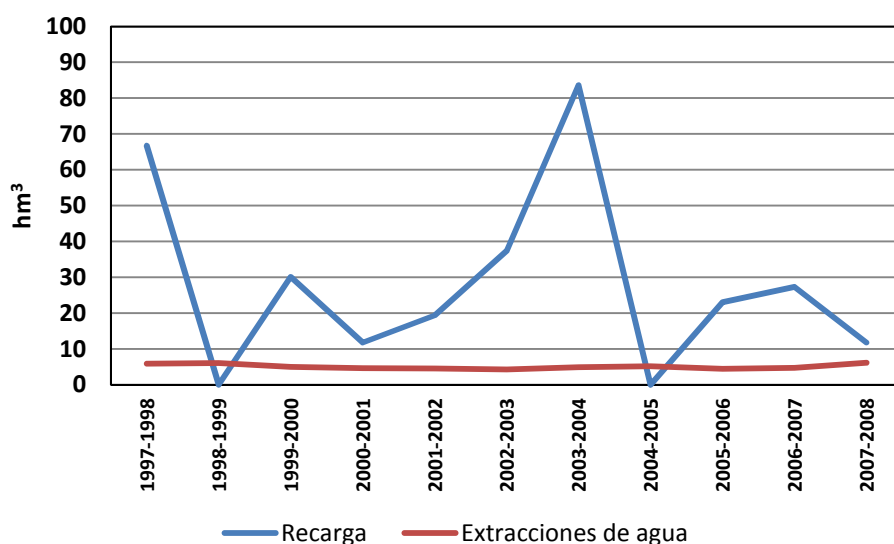
En la Figura 8.5, se representa la ubicación de los drenes (laguna Blanca, manantial del Ossero y Laguna Conceja) y de los pozos de extracción del área modelizada. Se introdujeron las extracciones de 28 pozos situados en el término municipal de El Bonillo, 14 de Ossa de Montiel y 10 de Villahermosa. Los valores de dichas extracciones se calcularon como se describe en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.2.6.



*Figura 8.5. Situación de las zonas de drenaje o drenes (azul) y pozos de extracción (rojo) introducidos en el modelo. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.*

En la Figura 8.6, que refleja la variación de las extracciones de agua y la recarga anuales en la serie analizada en la presente Tesis Doctoral (1997-2008), los bombeos representan entre un 6% del valor de la recarga (año hidrológico 03-04) y un 52% (año hidrológico 07-08), aunque en algunos años las extracciones han sido cinco veces superiores (año hidrológico 04-05). Este análisis evidencia la fragilidad del sistema y la sensibilidad del mismo frente a las precipitaciones y las extracciones de agua.

La calibración del modelo en régimen transitorio se llevó a cabo mediante la técnica de ensayo y error, desde octubre de 1997 hasta septiembre de 2008. Se ajustaron los valores de los parámetros conductividad hidráulica y porosidad.



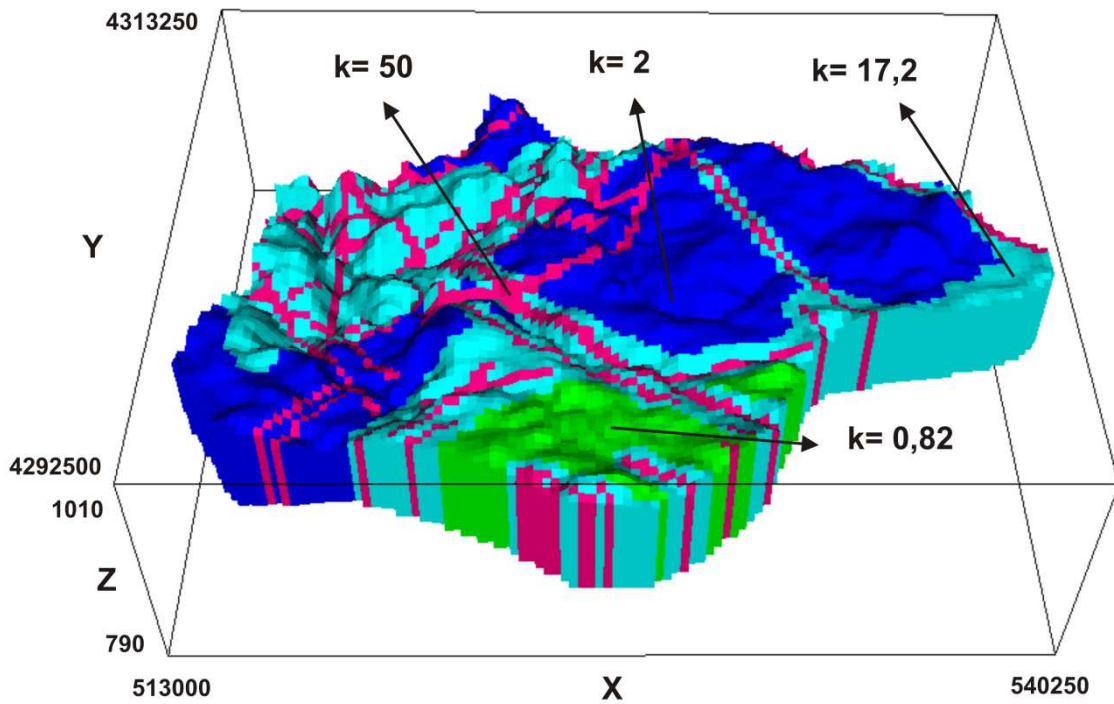
*Figura 8.6. Variación de la recarga y de las extracciones de agua anuales en el periodo modelizado.*

La conductividad hidráulica fue ajustada usando el programa de estimación de parámetros PEST, que permite el ajuste automático de los parámetros del modelo hasta alcanzar la optimización entre los niveles piezométricos calculados por el modelo y los observados. El valor final asignado es de  $50 \text{ m d}^{-1}$  en la red de fracturación,  $17,2 \text{ m d}^{-1}$  en las zonas de contorno de las fracturas y la zona de cabecera del sistema lagunar,  $2 \text{ m d}^{-1}$  en la matriz rocosa y  $0,82 \text{ m d}^{-1}$  en la matriz rocosa de la zona SE (Figura 8.7a).

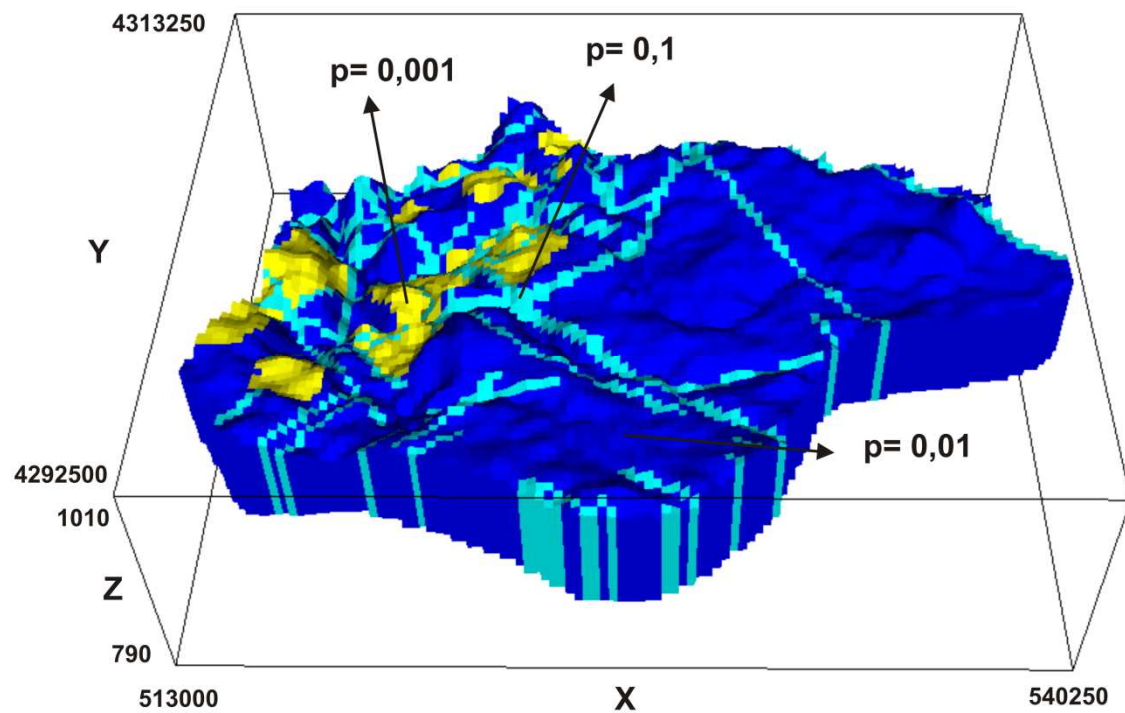
La porosidad fue ajustada asignando un valor más elevado en los conductos preferenciales de la red de fracturación (10%), un valor intermedio en la matriz carbonatada (1%) y un valor más bajo en los afloramientos terciarios (0,1%) (Figura 8.7b). Las rocas calizas normalmente presentan valores de conductividad hidráulica y porosidad muy bajos. La permeabilidad y la porosidad de la roca matriz (no afectada por procesos de disolución y fracturación) presentan valores en torno a  $0,002 \text{ m d}^{-1}$  y 1% respectivamente (Custodio & Llamas, 1983; Goodman, 1989). Sin embargo, diversos procesos posteriores como la fracturación y la disolución pueden hacer incrementar estos valores.



a)



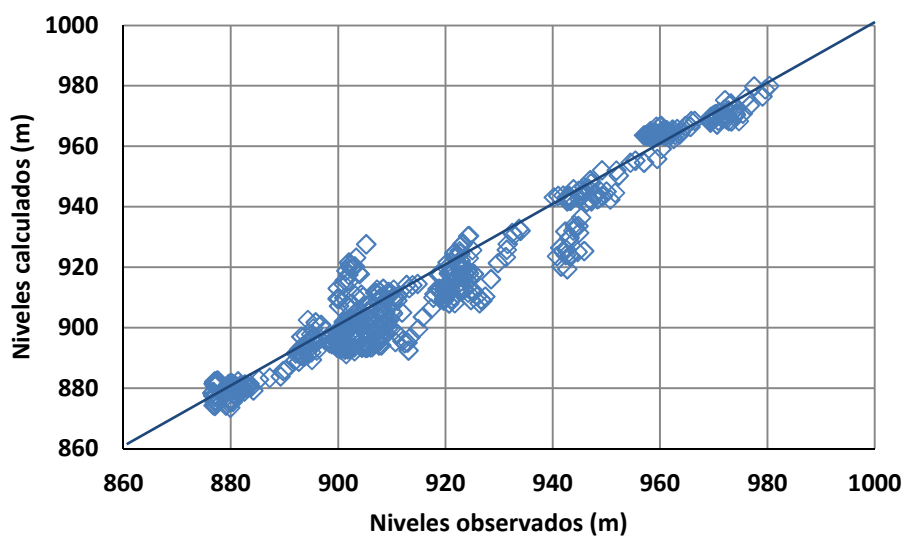
b)



*Figura 8.7. Distribución de valores de a) conductividad hidráulica ( $m d^{-1}$ ); y b) porosidad, asignados a cada zona en función de un modelo de doble medio poroso continuo equivalente. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.*

En el acuífero del Campo de Montiel, los valores de conductividad hidráulica estimados a partir de los datos de caudales específicos, tal y como se describe en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.2.1, se encuentran comprendidos entre  $0,0004\text{--}335,5 \text{ m d}^{-1}$  (valor medio  $56,89 \pm 99,13 \text{ m d}^{-1}$ ) en la zona de estudio. Estos valores son muy similares a los obtenidos durante la calibración del modelo. Los más elevados se corresponden con medidas puntuales en las zonas de fracturación, mientras que los más bajos se corresponden con puntos situados en zonas donde la roca matriz no está alterada. Montero (2000) estima el valor de la porosidad en torno al 15%, dato que se ajusta bastante bien al valor del 10% empleado en la red de fracturación. En la matriz, al tratarse de caliza no alterada, se ha considerado un valor de porosidad más bajo (1%), acorde con los datos bibliográficos.

Los resultados obtenidos bajo dicha configuración se usaron para discernir si el modelo reproducía correctamente la evolución de la lámina de agua durante el periodo 1997-2008. En la Figura 8.8, se observa el diagrama de dispersión entre los valores calculados y los observados para todos los puntos de control como resultado de la calibración en régimen transitorio.



*Figura 8.8. Diagrama de dispersión entre los niveles observados y los calculados por el modelo como resultado de la calibración en régimen transitorio para el periodo 1998-2008. La línea representa la línea de equivalencia 1:1.*

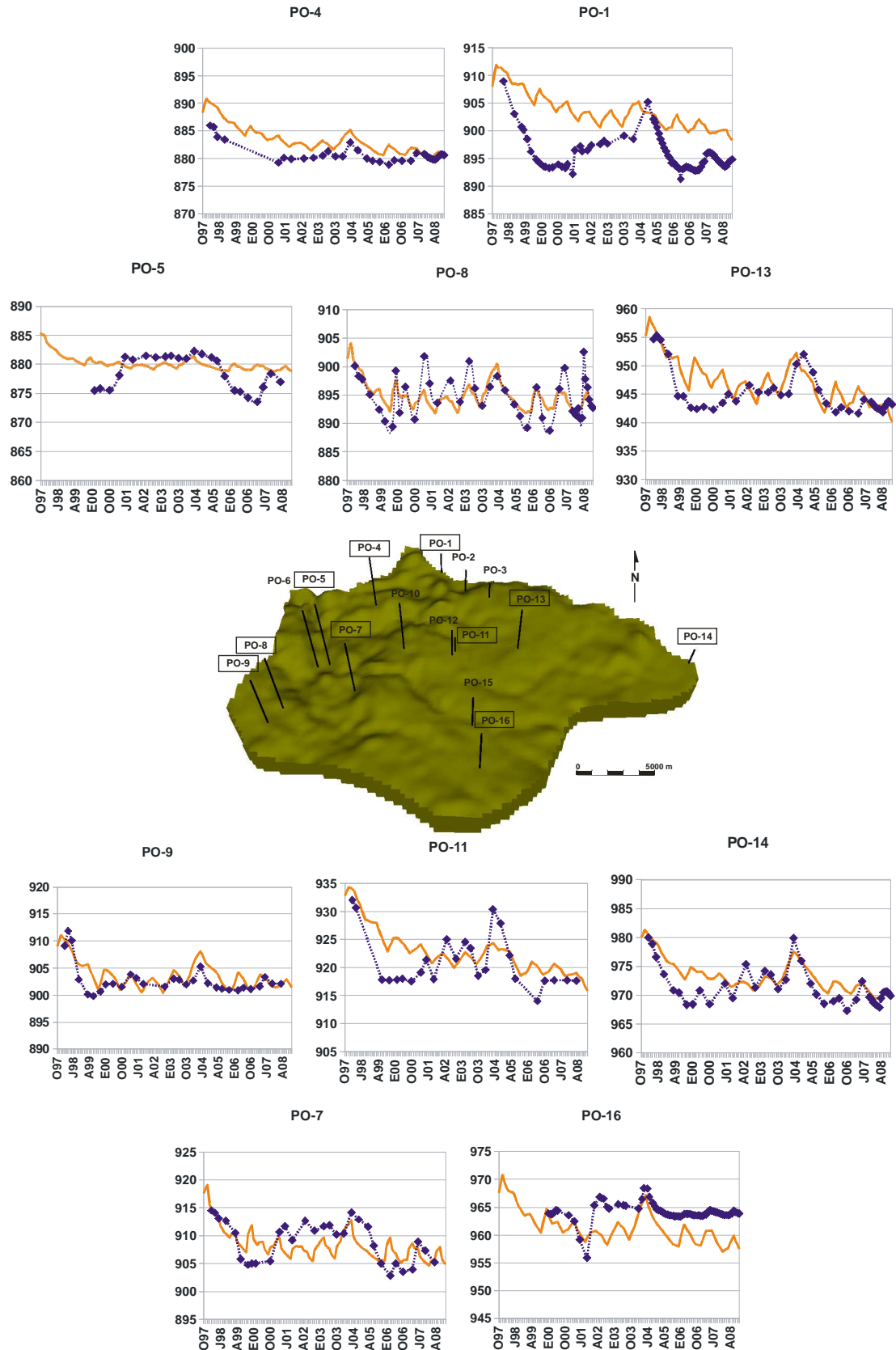
Los puntos se encuentran situados próximos a la línea 1:1. Esto demuestra que la configuración de las características geológicas e hidrogeológicas utilizada y la posterior

calibración del modelo son adecuadas, por lo que éste es capaz de reproducir de forma fehaciente los niveles piezométricos del acuífero. A partir de aquí, el modelo está listo para usarse como herramienta base y predictiva.

En la Figura 8.9 se muestra la evolución real de la lámina de agua del acuífero durante el periodo calibrado y la evolución reproducida por el modelo en función del tiempo en los puntos de observación seleccionados. El modelo puede reproducir los niveles históricos de la lámina de agua de forma razonable, dado que el ajuste entre ambas líneas es adecuado (error medio  $5 \pm 4,6$  m). Además, la buena distribución espacial de los puntos de calibración también corrobora la idoneidad del modelo, pese a que la heterogeneidad de los acuíferos kársticos no permite considerar este hecho como una herramienta fiable.

Tras la calibración del modelo en régimen transitorio, se procedió a hacerlo funcionar de nuevo en régimen permanente bajo la nueva configuración. Los niveles piezométricos obtenidos podrían considerarse como los que presentaría el acuífero en un estado medio de equilibrio. Para comprobar la validez del modelo, es necesario comparar estos niveles piezométricos con aquéllos observados en el acuífero para un estado no alterado, previo a su explotación. En el acuífero del Campo de Montiel, las extracciones de agua subterránea para uso agrícola comenzaron a mediados de los setenta, alcanzando su máximo a finales de los años ochenta. En la Figura 8.10 se observa el estado piezométrico del acuífero del Campo de Montiel en febrero de 1975, realizado con 23 puntos de observación recopilados de las bases de datos de la CHG y del IGME (Anexo II). Esta fecha se ha considerado como representativa de un estado medio de equilibrio del acuífero, dada la ausencia de extracciones. Además, 74-75 representa un año hidrológico medio situado en mitad de una serie húmeda (según el yetograma y la curva de desviaciones acumuladas realizadas para la estación de Peñarroya, Capítulo IV, Figura 4.4).

La Figura 8.11 muestra la buena correlación entre los niveles piezométricos que presentaba el acuífero en febrero de 1975 y los potenciales hidráulicos calculados por el modelo tras su calibración, lo que indica la capacidad del modelo para reproducir el estado piezométrico del acuífero, por lo que se considera calibrado.



*Figura 8.9. Capacidad del modelo para reproducir los niveles piezométricos del agua subterránea en los puntos de observación para el periodo 1998-2008. La línea discontinua azul representa los niveles observados (m), mientras que la línea continua amarilla (m), los niveles calculados por el modelo.*

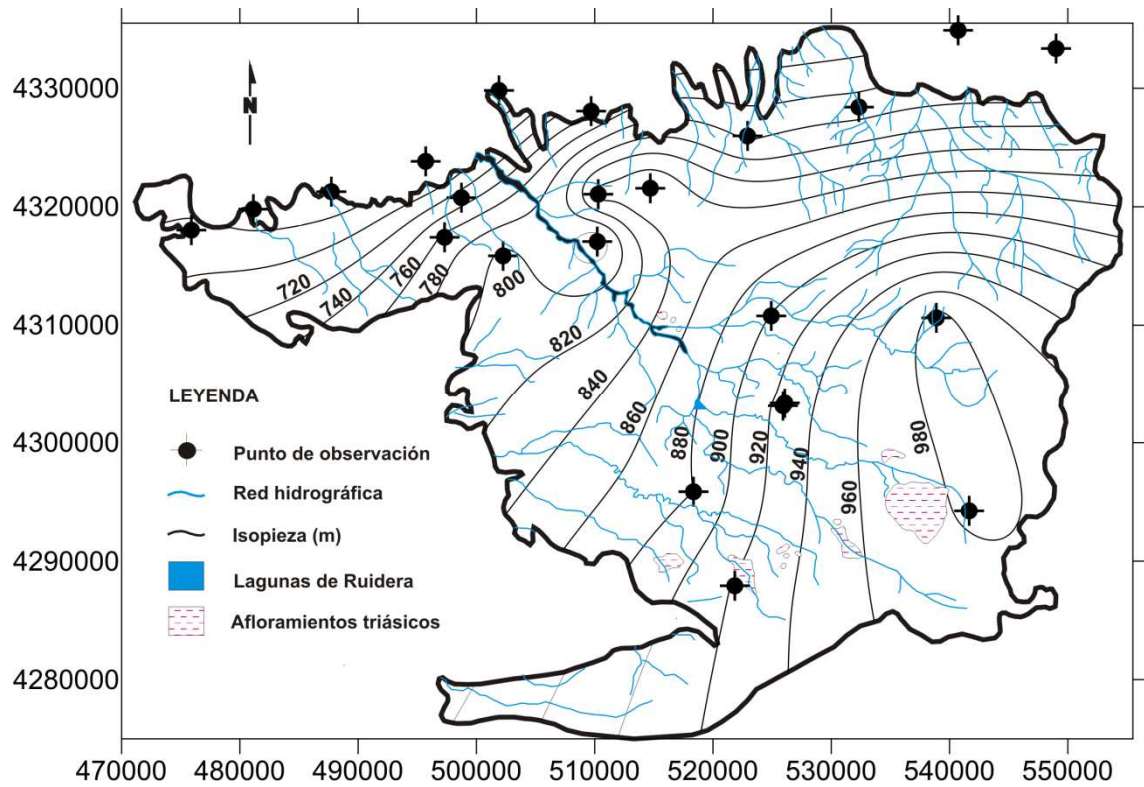


Figura 8.10. Estado piezométrico del acuífero del Campo de Montiel para febrero de 1975, realizado con 23 puntos de observación.

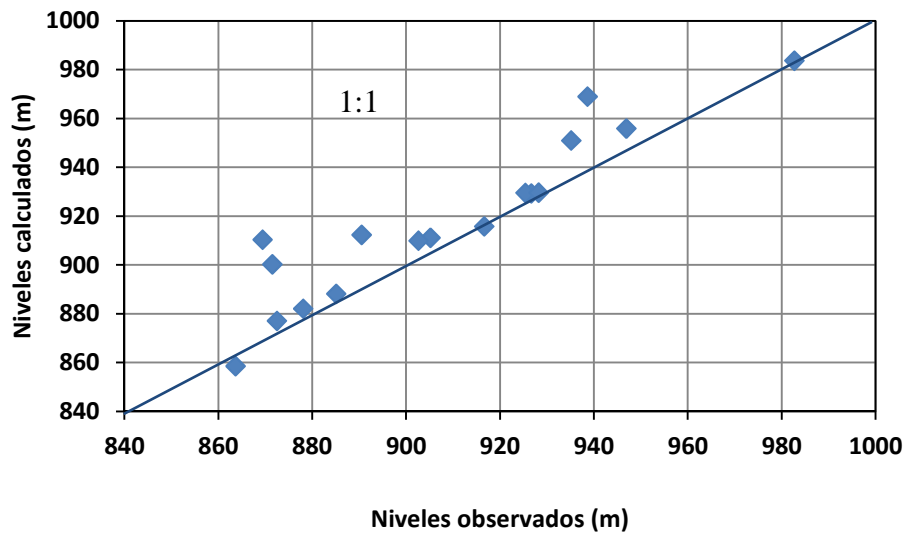
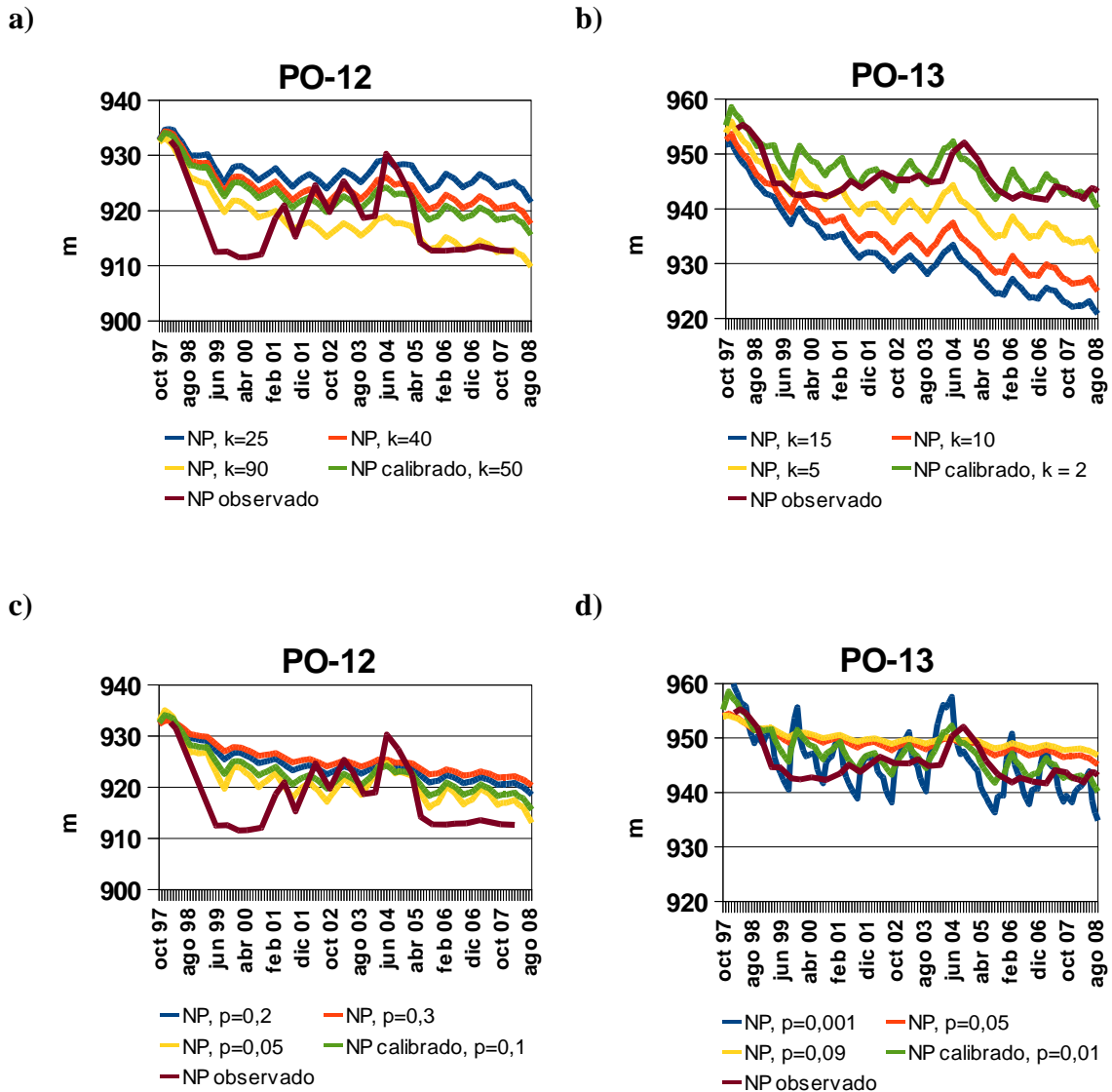


Figura 8.11. Diagrama de dispersión entre los niveles observados y los calculados por el modelo como resultado de la calibración en régimen permanente para febrero de 1975. La línea representa la línea de equivalencia 1:1.

Un modelo de flujo tiene que ser capaz de simular de forma precisa el nivel piezométrico, el movimiento del agua subterránea y los efectos ante posibles cambios potenciales a los que los primeros pueden estar sometidos (variaciones en la recarga, diferentes regímenes de extracciones de agua u otros fenómenos de estrés). Para comprobar la eficacia del modelo y determinar en qué medida los resultados obtenidos por el mismo son válidos, es necesario realizar un análisis de sensibilidad (Figura 8.12).



**Figura 8.12.** Análisis de sensibilidad mostrando el nivel piezométrico (NP) en dos pozos seleccionados en función de distintos valores de a) conductividad hidráulica en la red de fracturación ( $m d^{-1}$ ); b) conductividad hidráulica en la roca matriz ( $m d^{-1}$ ); c) porosidad en la red de fracturación; y d) porosidad en la roca matriz.

Se seleccionaron como variables la conductividad hidráulica y la porosidad (tanto de la red de fracturación como de la matriz porosa), incrementando y disminuyendo sus valores para observar la respuesta del nivel piezométrico a los cambios realizados. En la Figura 8.12 se muestra la sensibilidad del modelo con respecto a estos cambios, lo que refleja la precisión de la calibración. Se observa que el modelo es muy sensible a los cambios en el valor de la conductividad hidráulica (Figuras 8.12a y b), tanto de la red de fracturación como de la matriz porosa. Esto refleja la idoneidad de la utilización del tipo de modelización como doble medio poroso continuo equivalente, ya que cualquier otra malla de distribución de permeabilidades no generó resultados adecuados. Con respecto a la porosidad, no se producen grandes variaciones en el nivel piezométrico ante sus cambios de valor (Figuras 8.12c y d), lo que refleja la baja sensibilidad del modelo frente a dicho parámetro.

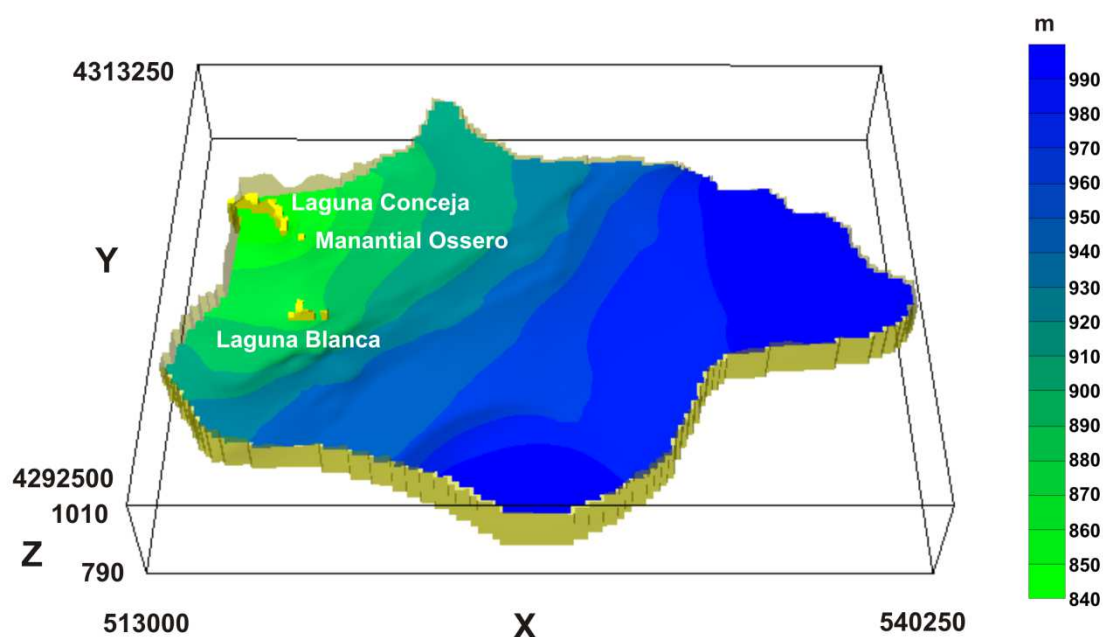
### **VIII.2.2. Resultados**

La modelización del acuífero del Campo de Montiel (tanto en régimen permanente como transitorio) ha revelado aspectos interesantes sobre su funcionamiento hídrico. Uno de ellos es la existencia de la red de fracturación como factor principal de control del flujo subterráneo. Según los análisis de Rincón *et al.* (2001a) y Montero & Rincón (2004), la red de fracturación controla la dirección del flujo superficial y subterráneo, la disposición de los manantiales, la red de drenaje y la ubicación de las zonas de mayor transmisividad en el acuífero. Con los resultados obtenidos de la modelización del acuífero, se ha comprobado que la red de fracturación no sólo controla la orientación del flujo, sino que ejerce un papel principal en el caudal y la velocidad del flujo subterráneo. Con esta configuración, teniendo en cuenta la permeabilidad de la matriz y de la red de fracturación, la modelización mediante el método del doble medio poroso continuo equivalente mostró un buen ajuste de los niveles naturales en régimen permanente y entre los valores observados y calculados en régimen transitorio.

La modelización en régimen permanente permite definir la situación hídrica del acuífero en régimen natural sin bombeos (sin alteración antrópica). A esta situación se la define como el estado medio de equilibrio del acuífero (Figura 8.13) durante el periodo modelizado, en el que las entradas son iguales que las salidas más la variación en el



almacenamiento, que viene dada por la variación del nivel piezométrico. En ese estado de equilibrio, el nivel piezométrico en los alrededores de la laguna Blanca estaría en torno a los 880 m (Figura 8.13), por lo que ésta presentaría una lámina de agua de aproximadamente 3 metros, dado que su cota topográfica es de 877 m. Del mismo modo, el nivel piezométrico en los alrededores del manantial del Ossero presentaría un valor de 860 m, superior a su cota de drenaje (857 m). Éste vertería un caudal de agua de  $90,4 \text{ l s}^{-1}$ , dato que se asemeja a los caudales históricos medidos en el mismo ( $0\text{-}400 \text{ l s}^{-1}$ , valor medio  $127,4 \text{ l s}^{-1}$ ). Asimismo, los caudales medidos en el manantial durante la realización de esta Tesis Doctoral en los años 2007-2008 ( $10,2\text{-}130 \text{ l s}^{-1}$ , valor medio  $47,8 \text{ l s}^{-1}$ ) también son semejantes al calculado por el modelo. Esto significa que en un estado medio de equilibrio del acuífero, el manantial siempre vertería agua, lo que garantizaría el funcionamiento hídrico del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera.



*Figura 8.13. Potenciales hidráulicos para un estado medio de equilibrio del acuífero, calculados por el modelo en régimen permanente. Las celdas amarillas representan los puntos o zonas de drenaje de las lagunas Blanca y Conceja y del manantial del Ossero. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.*

La situación hídrica anterior correspondería al acuífero del Campo de Montiel sin extracciones, lo cual no representa la situación actual, dado que está sometido a una



explotación intensiva para uso agrícola desde la década de los años setenta. La modelización en régimen transitorio permite un conocimiento más preciso de la evolución del acuífero y de su funcionamiento hídrico.

Las tendencias de las variaciones de nivel calculadas por el modelo se ajustan bien a los valores observados (Figura 8.9), aunque existen diferencias en la amplitud. Esto se debe a dos causas principales:

- i. Los acuíferos kársticos (Capítulo II, Apartado II.1) presentan tres tipos de porosidad: matriz, red de fracturación y red de conductos y galerías. La permeabilidad producida por el desarrollo de la red de conductos, canales y galerías generados por disolución de la roca no se ha tenido en cuenta en la modelización. Aunque se sabe de la existencia de canales de disolución en el acuífero del Campo de Montiel (por ejemplo, bajo el cauce del arroyo del Ossero y el río Vado Blanco), no se conoce su localización espacial exacta, la longitud y anchura de las mismas, si existe interconexión entre ellas, parámetros hidráulicos que los caracterizan, etc. Ante la imposibilidad de obtener estos datos, no se ha podido emplear una modelización mediante el método de triple porosidad, por lo que únicamente se ha asignado un valor más elevado de permeabilidad en esta zona de cabecera del sistema lagunar. Acorde con los trabajos realizados por Ritorto *et al.* (2009) y Moore *et al.* (2010), en los acuíferos kársticos, el nivel de agua medido en la red de fracturación y en la red de canales y galerías puede ser superior al nivel del agua de la roca matriz (Figura 2.4) en los meses o en las épocas húmedas, tal y como se describe en el Capítulo II, Apartado II.1. Esto es debido a los aportes de caudal mediante la recarga alogénica que recibe el acuífero, lo que hace aumentar los niveles considerablemente. El nivel piezométrico de un pozo puede presentar cambios bruscos y valores muy dispares en comparación con uno adyacente si el tramo de filtro ranurado coincide con un canal o una galería de disolución. En los meses y periodos secos, el acuífero vuelve a una situación de equilibrio, igualándose el nivel piezométrico entre la red de conductos y la matriz. Por tanto, las diferencias en la amplitud de los niveles observados y los calculados por el modelo (Figura 8.9) se deberían, en parte, a la existencia de un desarrollo kárstico subterráneo mediante canales y galerías de disolución interconectadas.

- ii. Las variaciones de amplitud también podrían deberse a la estimación de las extracciones por bombeo realizadas. En el Campo de Montiel, cada agricultor tiene derecho a un volumen de extracciones proporcional a las hectáreas con derechos de riego que posea su finca, por lo que existen diferencias significativas de volumen de extracción entre los pozos. Ante la imposibilidad de conseguir datos fehacientes y realistas, las extracciones por bombeo en la zona han sido estimadas, tal y como se describe en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.2.6, asumiendo un caudal semejante en todos los pozos. Probablemente, puedan existir diferencias entre las extracciones de agua reales y estimadas de cada pozo. Los descensos bruscos de nivel observados en la mayoría de los puntos (Figura 8.9) para los periodos comprendidos entre octubre de 1998 y octubre de 2000 (pasos de tiempo entre 300-1000) y entre junio de 2005 y marzo de 2007 (pasos de tiempo entre 2700-3320), podrían explicarse como debidos al aumento de las extracciones por bombeo durante dichos periodos especialmente secos.

El balance hídrico realizado con el programa BalanceReader (Martínez-Santos, 2012) en régimen transitorio muestra que la entrada de agua al acuífero por la recarga es del orden de  $338 \text{ hm}^3$  durante todo el periodo modelizado (97-08). Asimismo, las salidas totales correspondientes al drenaje superficial y subterráneo durante dicho periodo se calculan en  $338,3 \text{ hm}^3$ , equivalentes al valor de la recarga, es decir, que las entradas son prácticamente similares a las salidas, por lo que los excedentes de agua para otros usos se consideran mínimos. Esto muestra la baja capacidad de regulación del acuífero en esta zona, el cual se descarga paulatinamente de forma natural. Las salidas de agua por extracciones durante este mismo periodo se cuantificaron en  $56,3 \text{ hm}^3$ . De esta forma, la disminución total en el almacenamiento del acuífero es de  $56,6 \text{ hm}^3$ .

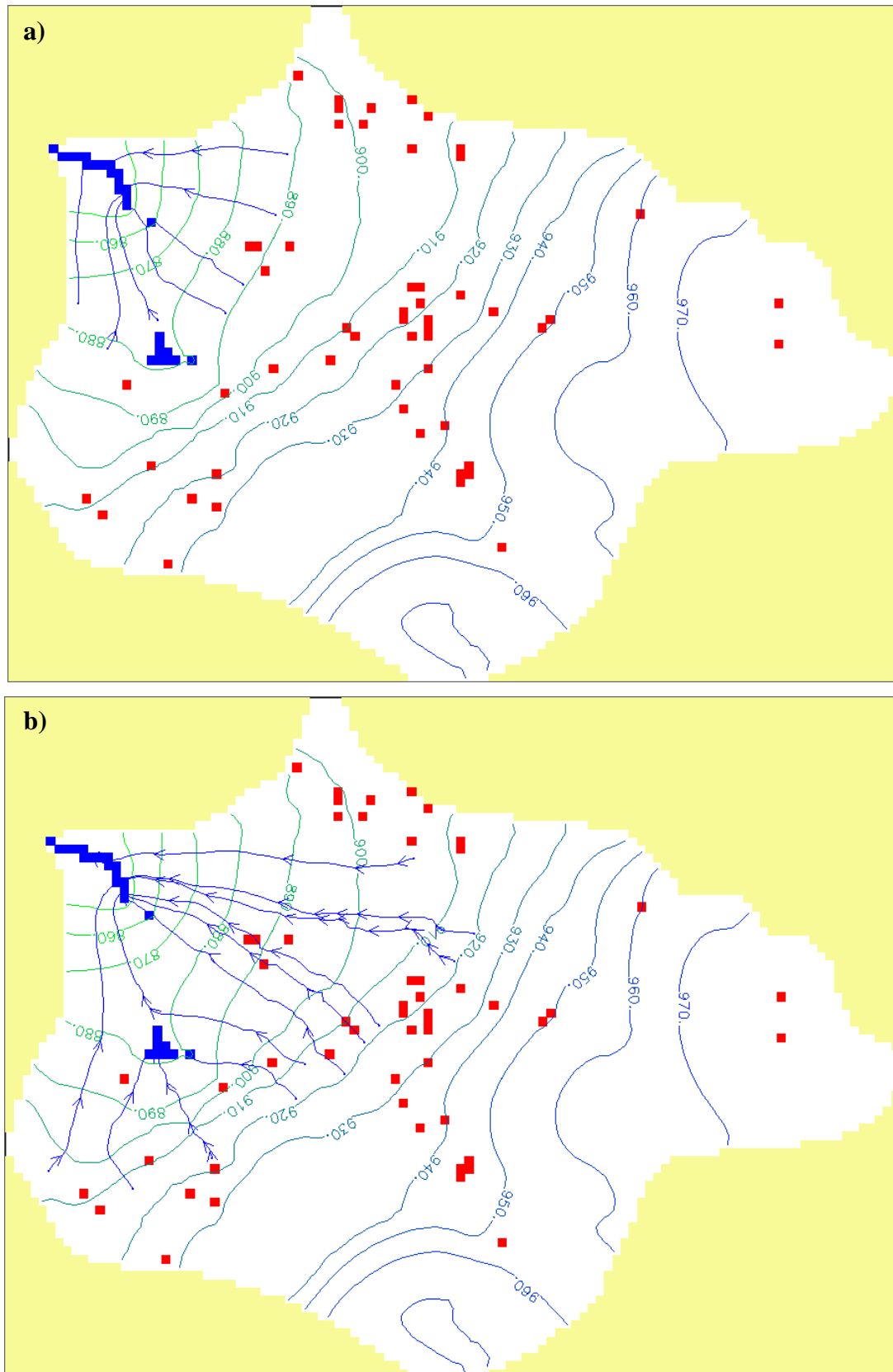
Se ha utilizado el programa PMPATH, que traza el movimiento de partículas hipotéticas de agua asociadas a un campo de velocidad, para estimar el tiempo de tránsito aproximado del agua. En las Figuras 8.14 y 8.15 se observa que la dirección principal del flujo de agua subterránea sigue una orientación SE-NO. Además, en ambas figuras están indicados los vectores de desplazamiento de las partículas de agua, donde cada vector completo equivale a un año de tiempo de tránsito.

Los contornos piezométricos dibujados pertenecen a mayo de 2004, momento en el que el acuífero presentaba los niveles piezométricos más elevados del periodo modelizado. Desde las zonas más próximas (Figura 8.14a), una partícula de agua tardaría entre 5 meses y 2 años en alcanzar la laguna Conceja. Las partículas de agua procedentes de la zona central del área modelizada (Figura 8.14b), donde se sitúa la mayor densidad de parcelas agrarias, tardarían entre 3 y 10 años en alcanzar la laguna Conceja (si no son captadas por los pozos de bombeo en primavera y verano). Esto es especialmente relevante en la modelización del transporte de nitrato que se verá en el próximo apartado. Las partículas de agua procedentes de la zona suroeste son captadas en su mayoría por el drenaje de la laguna Blanca, tardando entre 1 y 6 años en alcanzarla.

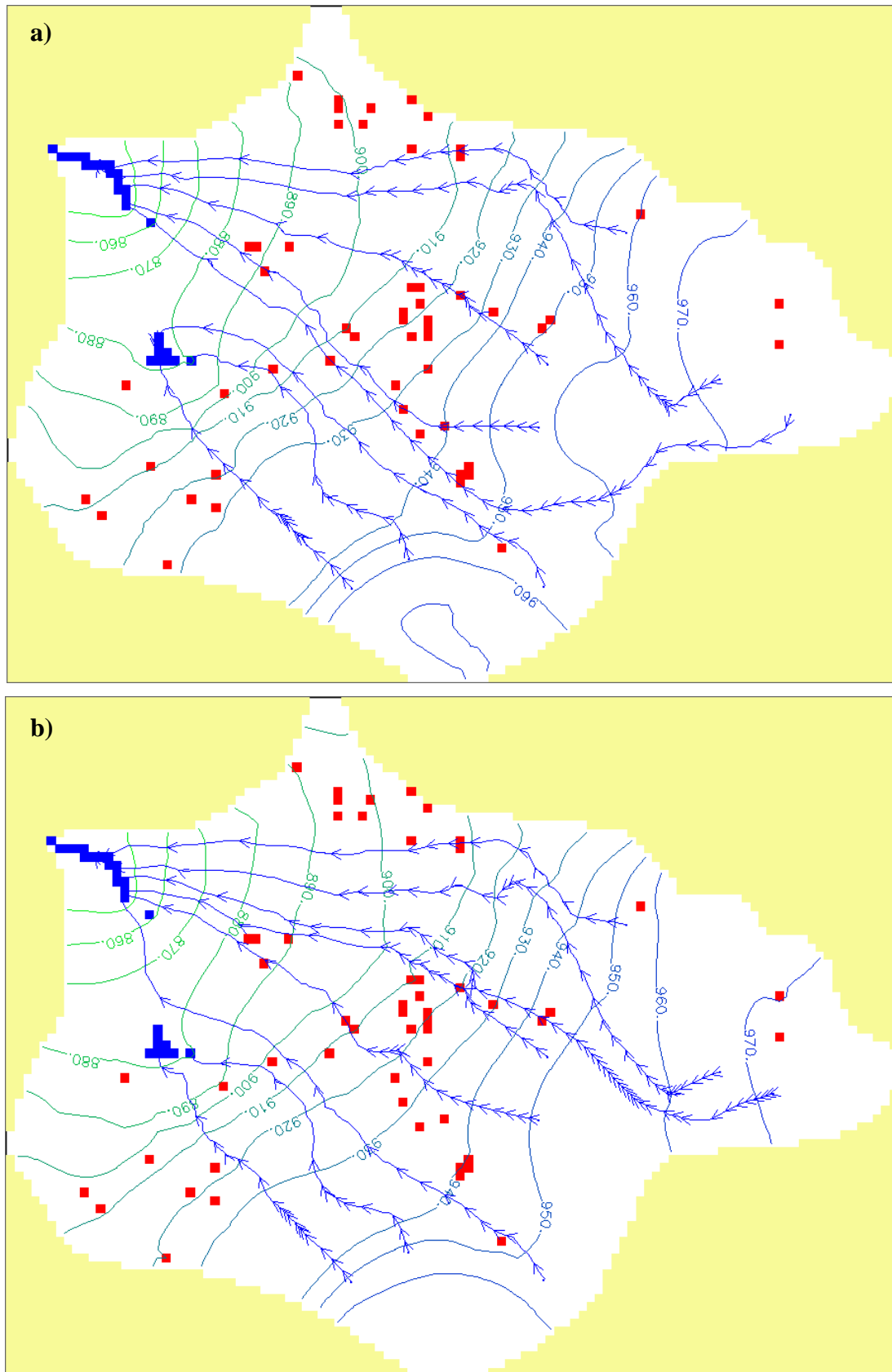
En la Figura 8.15 se observan los vectores de desplazamiento de las partículas de agua desde las zonas más alejadas de la cuenca hasta la laguna Conceja. Dado que cada vector de desplazamiento equivale a un año de tiempo de tránsito, estas partículas tardarían entre 13 y 20 años en alcanzar la laguna Conceja (Figura 8.15a) cuando los niveles piezométricos del acuífero se encuentran elevados (mayo de 2004), si no son captadas por los pozos de extracción de agua.

En épocas secas (abril de 2006), al variar los niveles piezométricos y las trayectorias de flujo, estas partículas tardarían hasta 40 años en alcanzar la laguna Conceja (Figura 8.15b). Dado que las épocas secas y húmedas se suceden en periodos largos de tiempo, el tiempo de tránsito medio de estas zonas más alejadas sería de aproximadamente 30 años. Estos valores son similares a los obtenidos por Plata-Bedmar (2006), que analizó la concentración de tritio en el agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel y obtuvo tiempos de renovación del agua comprendidos entre 21 y 42 años (tiempo de renovación medio de 20,8 años). Dicha variabilidad la atribuye al menor tiempo de residencia del agua que circula por los canales y galerías de disolución en comparación con el agua que circula a través de la matriz porosa. Igualmente, en CEDEX (2008) se estima el tiempo de renovación del agua entre 24 y 36 años (tiempo medio de renovación de 30 años), a partir de datos de 1971 a 2007.

Una vez comprobada la validez y fiabilidad del modelo, se ha procedido a su utilización como herramienta para predecir el comportamiento del sistema ante escenarios futuros de evolución socioeconómica y climática, tal y como se describe en el Capítulo IX.



**Figura 8.14.** Vectores de desplazamiento de partículas hipotéticas de agua procedentes de a) las zonas más próximas a la laguna Conceja; b) la zona central del acuífero. Cada vector de desplazamiento equivale a un año de tránsito. Los cuadrados rojos representan los pozos de extracción de agua y los azules las celdas de drenaje. Niveles piezométricos pertenecientes a mayo de 2004.



*Figura 8.15. Vectores de desplazamiento de partículas de agua procedentes de las zonas más alejadas de la laguna Conceja. Cada vector de desplazamiento equivale a un año de tránsito. Los cuadrados rojos representan los pozos de extracción de agua y los azules las celdas de drenaje. Niveles piezométricos pertenecientes a a) mayo de 2004; b) abril de 2006.*

**VIII.2.3. Limitaciones de la modelización**

El desarrollo de los modelos numéricos de simulación del flujo de agua subterránea presenta limitaciones, especialmente los realizados en acuíferos kársticos (Scanlon *et al.*, 2003). Éstas están asociadas normalmente con: la calidad y la cantidad de los datos de entrada del modelo; la necesidad de una serie de asunciones y simplificaciones; y la escala de aplicación del modelo.

La modelización del acuífero del Campo de Montiel se ha llevado a cabo entre octubre de 1997 y septiembre de 2008, debido a la calidad y cantidad de los datos disponibles, relacionados con su longitud y su frecuencia, tal y como se menciona en la metodología (Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.3).

Además, se han realizado una serie de simplificaciones para poder realizar su aproximación matemática. El modelo numérico de diferencias finitas MODFLOW, utilizado para la modelización del acuífero del Campo de Montiel resuelve la ecuación del flujo utilizando la ley de Darcy, derivada del principio de conservación de la masa y de la energía. Como se ha explicado en el Capítulo III, Apartado III.2.2.1, esta ecuación es válida para flujos lentos y laminares, pero no es válida para flujos turbulentos que podrían darse en las redes de fracturación y disolución de los acuíferos kársticos como del Campo de Montiel. La simplificación llevada a cabo consiste en asumir el flujo laminar en todas las zonas del acuífero, asignándole un valor bajo de conductividad hidráulica a la matriz porosa y un valor mayor a la red de fracturación, suponiendo un valor intermedio de porosidad alrededor de las fracturas debido al desarrollo del *halo friable* (Moore *et al.*, 2010). El tercer tipo de porosidad, debida a procesos de disolución, no pudo ser modelizado, dada la falta de datos sobre la ubicación y geometría de los conductos y canales. Además, otro de los aspectos a tener en cuenta es la estimación del tiempo de tránsito del agua subterránea, que depende del espesor del acuífero y de la distribución de porosidades. Aunque el espesor del acuífero del Campo de Montiel se conoce razonablemente bien (Montero, 2000; Pérez *et al.*, 2003), la porosidad fue ajustada mediante ensayo y error, asignando unos valores finales que se ajustan correctamente a los datos bibliográficos y a los estimados por Montero (2000). Por lo tanto, los tiempos de tránsito estimados deben considerarse como una buena aproximación, pero no como un valor exacto, ya que podría existir cierta variabilidad en

el rango de los mismos. A pesar de estas asunciones y simplificaciones, los potenciales hidráulicos y el caudal de los manantiales calculados por el modelo se acercan y se ajustan a los valores observados, comprobándose así la validez del modelo y su eficacia.

En cuanto a la precisión del modelo, es buena a escala regional, si bien, a escala local disminuye debido a la cantidad y calidad de los datos y al diseño de la malla del modelo de 250 por 250 m. Por este motivo y por la influencia de las características geológicas e hidrogeológicas locales, el modelo no es capaz de predecir con precisión (m o cm) el aumento o el descenso del nivel del agua en un pozo concreto. Sin embargo, es capaz de simular el comportamiento general del nivel de agua del acuífero en cada región del mismo, que puede afectar a un grupo de pozos, prediciendo ascensos o descensos medios en cada zona. Finalmente, este modelo, a escala temporal, también presenta un inconveniente ya que no se pueden realizar simulaciones para horizontes superiores al año 2021, ya que comprendería un periodo de tiempo mayor que el calibrado.

### **VIII.3. MODELIZACIÓN DEL TRANSPORTE DE NITRATO**

El transporte de solutos, el nitrato entre ellos, en el agua subterránea es un proceso tridimensional que está influido por multitud de factores que afectarán en mayor o menor grado a la respuesta del sistema: las características hidrogeológicas del acuífero, como la distribución de la conductividad hidráulica y la porosidad, que inciden en el tiempo de residencia y en las líneas de flujo subterráneo; los procesos físicos de advección, difusión molecular y dispersión mecánica, que determinan el movimiento del soluto en el agua subterránea; la concentración de nitrato y la distribución espacial de las fuentes de contaminación en las parcelas agrícolas; e incluso la propia composición química del agua subterránea, ya que la concentración de ciertas especies condiciona que pueda producirse la reacción de desnitrificación. Por ello, los procesos de transporte y transformación de nitrato son complejos, difícilmente observables y cuantificables mediante los métodos experimentales tradicionales de campo, aún cuando se disponga de una amplia red de puntos de observación. En dicho caso, la utilización de otras herramientas informáticas teóricas, como la modelización, proporciona un volumen importante de información adicional.

En la modelización del acuífero del Campo de Montiel, a la complejidad anterior se añade la dificultad de construcción de los modelos en acuíferos kársticos (Capítulo II, Apartado II.1). Pese a que los resultados presentan una incertidumbre relativa, la modelización permite la generación, de forma rápida y bajo coste, de un modelo básico inicial como marco de trabajo, que complementa la información geoquímica y ayuda a mejorar la gestión y planificación de los recursos, pudiendo facilitar la toma de decisiones en política ambiental.

Pese a que la modelización del transporte de nitrato se ha realizado en diversos acuíferos del mundo, en España, dentro de nuestro conocimiento, son pocos los acuíferos estudiados que la incluyen, entre ellos el acuífero El Salobral-Los Llanos en el Sistema de la Mancha Oriental (Peña-Haro, 2009; Peña-Haro *et al.*, 2010) y en la cuenca del río Henares (Díaz-Lezcano, 2007). La modelización del transporte de nitrato en el acuífero del Campo de Montiel se llevó a cabo mediante la utilización del código MT3D (Zheng, 1990). Los datos de entrada necesarios para la construcción del modelo de transporte de nitrato son la concentración inicial de nitrato, la advección, la difusión y la dispersión, el método de simulación elegido para modelizar la reacción química de la desnitrificación y la concentración del contaminante en fuentes y sumideros, estando todos ellos descritos y justificados en el Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.4.

La modelización del transporte de nitrato permite:

- Examinar el origen, el transporte y el destino del nitrato, estudiando el movimiento migratorio de la pluma de contaminación.
- Estimar el papel que desempeña la heterogeneidad del acuífero y sus características hidrogeológicas en el transporte de contaminantes.
- Valorar el control hidrogeológico en el proceso de desnitrificación.
- Estimar las tasas y los coeficientes de lixiviación de nitrato desde las parcelas agrícolas hacia el agua subterránea.

Una vez introducidos los datos de entrada, se procedió a la calibración y validación del modelo, siendo el periodo de calibración el mismo que para la modelización del flujo subterráneo (octubre de 1997-septiembre de 2008).



**VIII.3.1. Calibración y validación del modelo**

La modelización del transporte de nitrato conlleva la introducción de una serie de datos de entrada (Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.4.). De entre todos ellos, se ha utilizado la lixiviación de nitrógeno (*concentración de nitrato variable en el tiempo*) para la calibración del modelo, considerando el resto de los datos de entrada como válidos. Los puntos de observación utilizados para la calibración se observan en la Figura 8.16. Ante la ausencia de datos espacialmente distribuidos de los procesos biogeoquímicos del suelo en los que se ve involucrado el nitrógeno, su lixiviación ha sido ajustada en esta fase de calibración. Se ha usado la técnica del ensayo y error, hasta obtener el mejor ajuste entre las curvas de variación de la concentración de nitrato observadas y calculadas por el modelo (Figura 8.17). Esta metodología ha sido utilizada por otros autores (Shamrukh *et al.*, 2001; Gallardo *et al.*, 2005) y permite desarrollar un modelo funcional para estimar el movimiento de migración de la pluma de contaminación de nitrato y su concentración aproximada. El ajuste entre ambas curvas es adecuado (Figura 8.17), por lo que, a partir de aquí, el modelo se considera apto para su uso e interpretación. En el diagrama de dispersión entre los valores de concentración de nitrato observados y los calculados (Figura 8.18), los puntos se sitúan próximos a la línea 1:1, lo que refleja la capacidad para reproducir la concentración del nitrato en el acuífero.

Para comprobar la validez del modelo, se ha utilizado el pozo Ossero (PO-17) como punto de referencia pues, dado que está situado en la zona de cabecera del sistema lagunar, es el que mejor simula la exportación de nitrato hacia las lagunas. En la base de datos de la CHG, el PO-17 presenta solamente tres datos de concentración de nitrato durante el periodo de calibración (octubre de 1997, junio de 1998 y diciembre de 1999). Para ampliar dicha base de datos, se han utilizado los medidos durante la realización de esta Tesis Doctoral entre marzo de 2007 y diciembre de 2008 (Capítulo XI, Apartado XI.1). De esta forma, se han comparado los resultados de concentración de nitrato que proporciona el modelo para ese punto con los valores observados en el campo. Esto ha servido para calibrar el tiempo de vida media del nitrato, cuyo mejor ajuste observable se obtiene para 6-8 años (Figura 8.19).



Figura 8.16. Puntos de observación sobre fotografía aérea utilizados para la calibración del modelo de transporte de nitrato y coordenadas del mismo. La escala vertical (Z) está ampliada en un factor 1:20.

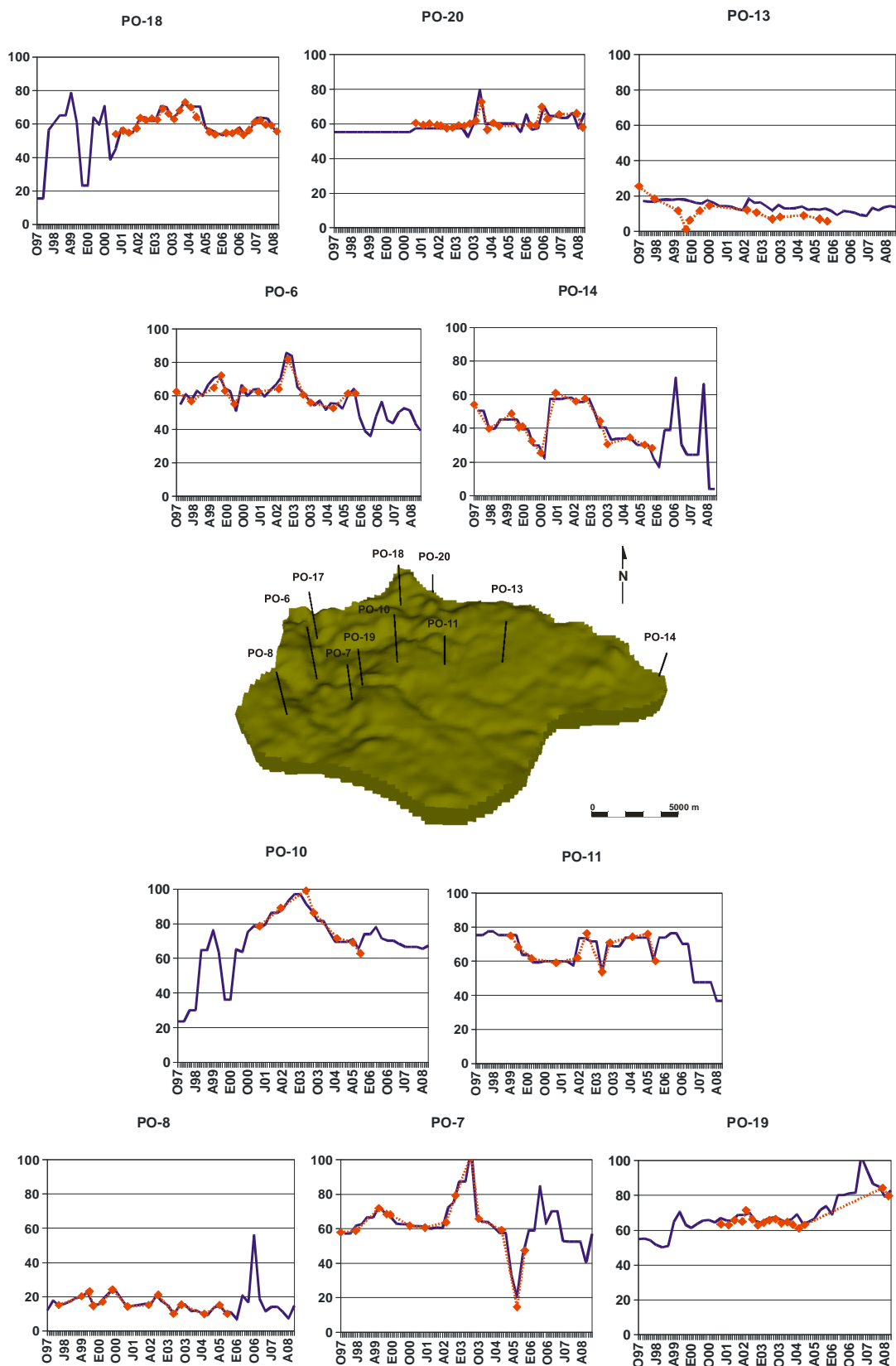
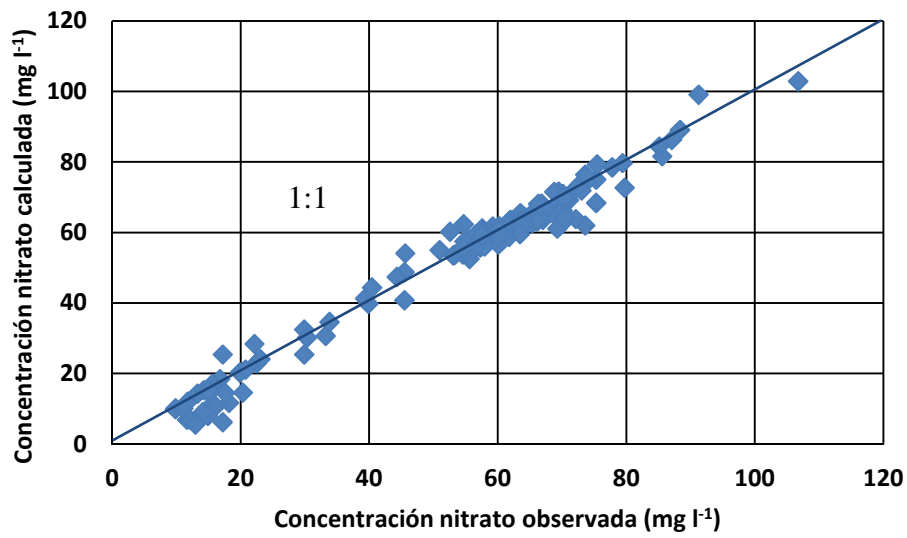
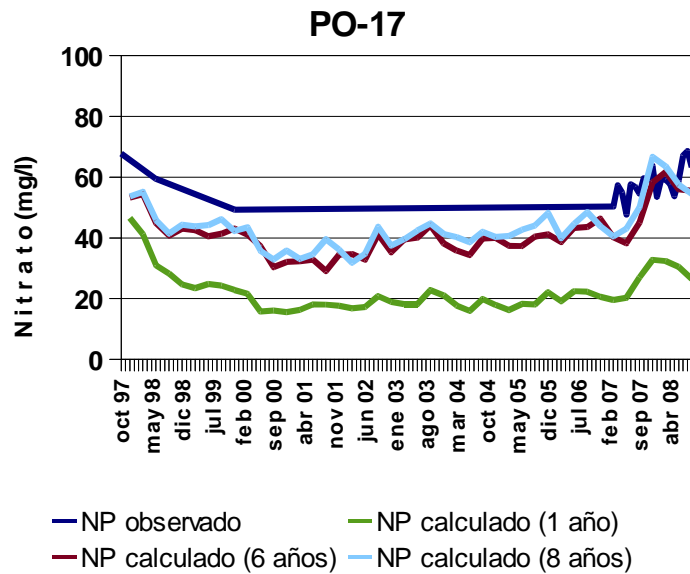


Figura 8.17. Capacidad del modelo para reproducir la concentración de nitrato en el agua subterránea en los puntos de observación para el periodo 1998-2008. La línea roja discontinua representa los niveles observados y la línea azul continua los niveles calculados por el modelo.



*Figura 8.18. Diagrama de dispersión mostrando la relación entre los valores de concentración de nitrato observados y los calculados como resultado de la calibración del modelo de transporte de nitrato en régimen transitorio para el periodo 1998-2008. La línea representa la línea de equivalencia 1:1*



*Figura 8.19. Niveles piezométricos observados y calculados por el modelo para el pozo Ossero (PO-17) bajo diferentes tiempos de vida media del nitrato usados para modelizar el proceso de desnitrificación.*

En consecuencia, debido a la cantidad limitada de materia orgánica en el acuífero, a sus características hidrogeológicas y a su elevada heterogeneidad, el tiempo que tarda el nitrato en reducir su concentración a la mitad mediante el proceso de desnitrificación sería de 6-8 años.

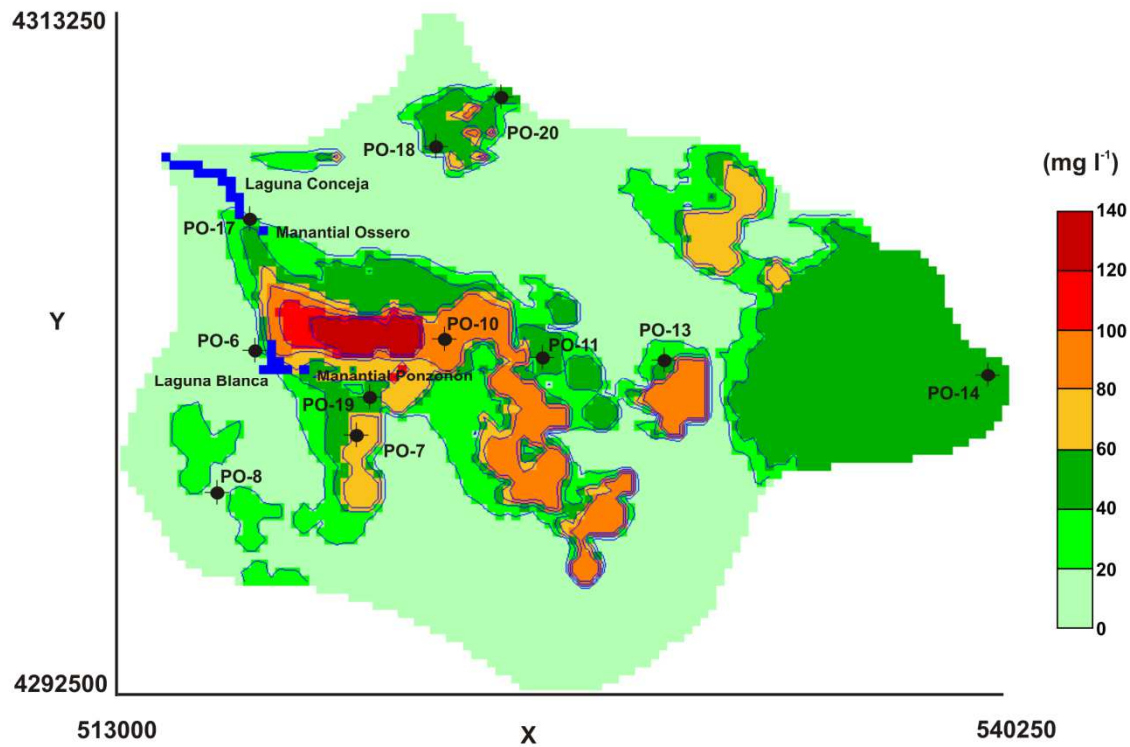
### **VIII.3.2. Resultados**

La simulación muestra que las mayores concentraciones de nitrato se encuentran situadas bajo los campos de cultivo (Figura 8.20a y b) y se extienden desde las zonas centrales del acuífero hacia el noroeste, hasta alcanzar las lagunas Blanca y Conceja. Se observa que los principales puntos de drenaje del acuífero, como los manantiales Ponzoñón y el Ossero, están situados en el recorrido del frente de avance de las plumas de contaminación. Las menores concentraciones de nitrato se observan bajo las zonas forestales (PO-8 y PO-13) y en aquellas áreas donde las líneas de flujo provienen de zonas no agrícolas.

Algunos pozos muestreados para la realización de esta Tesis Doctoral también presentan bajas concentraciones de nitrato, como los puntos 5, 8, 9 y 25 (Capítulo X, Apartado X.1.1, Figura 10.1), localizados en el área interfluvial entre los arroyos Alarconcillo y el Sabinar, bajo zonas forestales, y el pozo Besana, ubicado en la zona más septentrional de la laguna Conceja (Capítulo XI, Apartado XI.1.3, Figura 11.1), que recibe agua procedente de zonas alejadas.

El proceso de desnitrificación es capaz de reducir la concentración de nitrato a la mitad en un tiempo comprendido entre 6 y 8 años. Esto indica que según las características del acuífero, la desnitrificación solamente es capaz de eliminar entre un 6,25 y 8,33% del nitrógeno lixiviado hacia el agua subterránea, por lo que la capacidad autodepurativa del acuífero es limitada. Las áreas agrícolas situadas aguas arriba y próximas a las lagunas Blanca y Conceja son las principales responsables de las elevadas concentraciones de nitrato que presentan dichas lagunas.

a)



b)

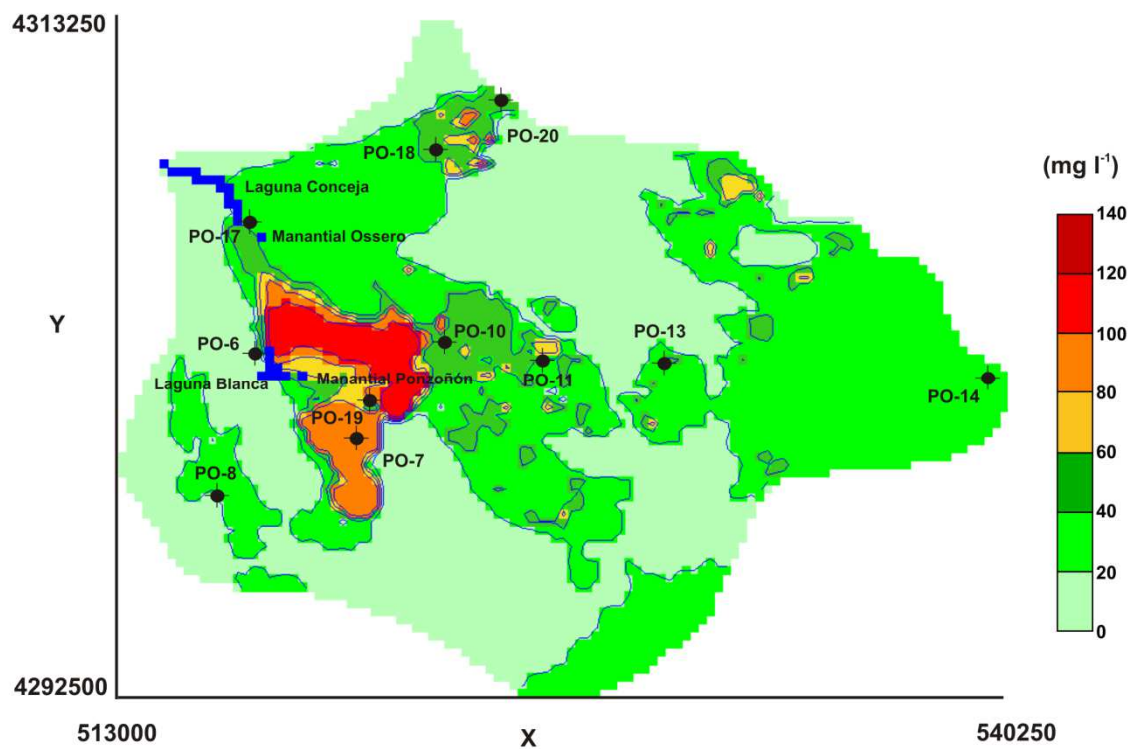
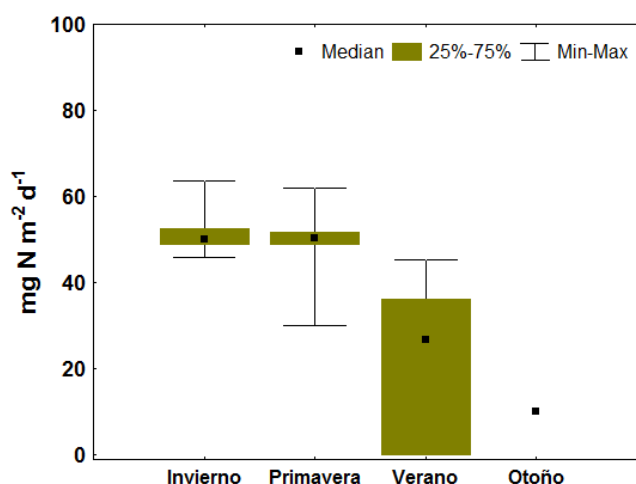


Figura 8.20. Mapa de isoconcentraciones de nitrato en el agua subterránea en a) diciembre de 2001 y b) septiembre de 2006. Los cuadrados azules indican zonas o celdas de drenaje.

Tal como se vio en el apartado anterior, los cortos tiempos de tránsito de las líneas de flujo subterráneo desde dichas áreas hasta las lagunas Blanca y Conceja (Figura 8.14a), debido a la elevada fracturación de la roca, hacen que la pluma de contaminación de nitrato alcance ambas lagunas en poco tiempo, sin producirse apenas eliminación por el proceso de desnitrificación ( $2\text{-}7,5 \text{ mg NO}_3 \text{ l}^{-1}$ ). Sin embargo, las áreas agrícolas más alejadas, al presentar tiempos de tránsito elevados (10-40 años), contribuyen en menor medida a la contaminación por nitrato del sistema lagunar. Dado que el tiempo de vida media del nitrato se ha calculado entre 6-8 años en el modelo, la concentración inicial del nitrato se reduciría por desnitrificación a más de la mitad antes de alcanzar la laguna Conceja ( $15\text{-}50 \text{ mg NO}_3 \text{ l}^{-1}$ ). Aunque estas zonas contribuirían a la creación de un nivel de base de contaminación, es probable que si fueran las únicas responsables de la contaminación por nitrato, no se superarían los niveles máximos permitidos por la legislación ( $50 \text{ mg l}^{-1}$ ) en las zonas más próximas al sistema lagunar.

El origen de la contaminación por nitratos se debe a la aplicación de fertilizantes en los campos de cultivo. Las tasas de aplicación de fertilizantes están reguladas por la Orden del 15-6-2001 de la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente, variando entre  $80\text{-}100 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  para el cultivo de cereales y  $120\text{-}160 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  para el cultivo de hortalizas (Capítulo IV, Apartado IV.4). La tasa media anual de aplicación de fertilizantes en el Campo de Montiel (Capítulo VI, Apartado VI.4.1.2.3.3) se sitúa entre 0 y  $63,55 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (valor medio,  $33,48 \pm 20,66 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), dependiendo del año y de la época de siembra. En la Figura 8.21, se muestra la distribución por estaciones de las tasas de fertilización calculadas. Las tasas son más elevadas en invierno y primavera, que representan las aplicaciones en sementera y cobertera (valor de la mediana, 50 y  $50,33 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  respectivamente).

Las tasas de fertilización de invierno y primavera muestran diferencias estadísticamente significativas con las de verano, más bajas y variables (valor de la mediana,  $26,66 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , Figura 8.21), según se deduce del test de Kruskal-Wallis ( $p < 0,05$ ). En otoño, se dan las tasas más bajas (valor de la mediana,  $10 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), ya que la fertilización es nula o está limitada a la aplicación de  $10 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en forma ureica para el cultivo de cereales de invierno. La restricción de la aplicación de fertilizantes en otoño es una técnica de gestión agrícola necesaria para evitar la lixiviación del nitrógeno hacia la zona saturada a partir de las lluvias otoñales.

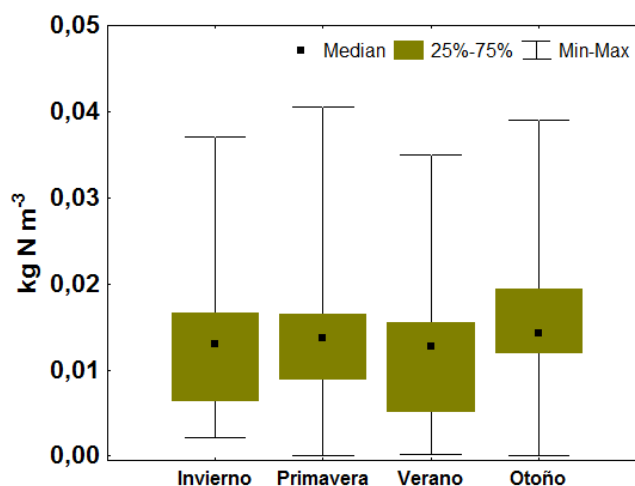


**Figura 8.21.** Test de Kruskal-Wallis mostrando la comparación de la tasa media de fertilización nitrogenada calculada para diferentes estaciones en el periodo modelizado (1997-2008) en el Campo de Montiel.

Evidentemente, no todo el fertilizante aplicado al terreno es lixiviado hacia el acuífero mediante la recarga, sino que en el suelo se dan una serie de transformaciones biogeoquímicas en las que se ve involucrado el nitrógeno (Capítulo V, Apartado 5.2), además de la asimilación de los nutrientes por las plantas. La tasa de lixiviación de nitrógeno se ha calculado a partir del valor de la recarga y de la concentración de nitrógeno en el agua subterránea (Capítulo VI, Apartado VI. 4.1.2.5).

Los valores de *concentración de nitrógeno variable en el tiempo* en el agua subterránea, calibrados en los puntos de observación durante la construcción del modelo, se muestran en la Figura 8.22. No existen diferencias estadísticamente significativas entre las estaciones (test de Kruskal-Wallis,  $p > 0,05$ ). En otoño se observa la mayor concentración de nitrógeno en el agua subterránea (valor de la mediana  $0,014 \text{ kg N m}^{-3}$ ), seguido de primavera e invierno (valor de la mediana  $0,0137$  y  $0,013 \text{ kg N m}^{-3}$  respectivamente), mientras que es en verano cuando se miden las concentraciones más bajas ( $0,0127 \text{ kg N m}^{-3}$ ). Este gráfico revela la incoherencia entre la nula fertilización en otoño en los campos de cultivo y la concentración de nitrógeno más elevada en el agua subterránea precisamente en dicha estación.





*Figura 8.22. Test de Kruskal-Wallis comparando la concentración de nitrógeno en el agua subterránea para diferentes estaciones en el Campo de Montiel, con datos calibrados en los puntos de observación para el periodo 1997-2008.*

Las tasas de lixiviación más elevadas se obtienen en primavera (valor de la mediana  $6,5 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , Figura 8.23a), seguidas por las de otoño (valor de la mediana  $5,5 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), aunque en ésta última la variabilidad es mayor, siendo ambas las estaciones más lluviosas, en las que el valor de la recarga es superior al resto del año. Entre estas estaciones no existen diferencias estadísticamente significativas, lo que indica un mismo origen (test de Kruskal-Wallis,  $p > 0,05$ ). Estas tasas corresponden a unos coeficientes de lixiviación de 14,4 y 11,6 %, respectivamente (valor de la mediana) con respecto al total de fertilizante aplicado anualmente (Figura 8.23b). Además, el uso de agua del propio acuífero para regadío, con concentraciones de nitrógeno elevadas, incrementa la cantidad de nitrógeno lixiviado.

Las tasas de lixiviación de nitrógeno más bajas se obtienen en verano e invierno (valor de la mediana  $3,3$  y  $0 \text{ mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , respectivamente, Figura 8.23a), las estaciones con menor precipitación y con valores de recarga menores, lo que equivale a un coeficiente de lixiviación de un 7,4 y 0%, respectivamente (Figura 8.23b), con respecto al total de fertilizante aplicado.

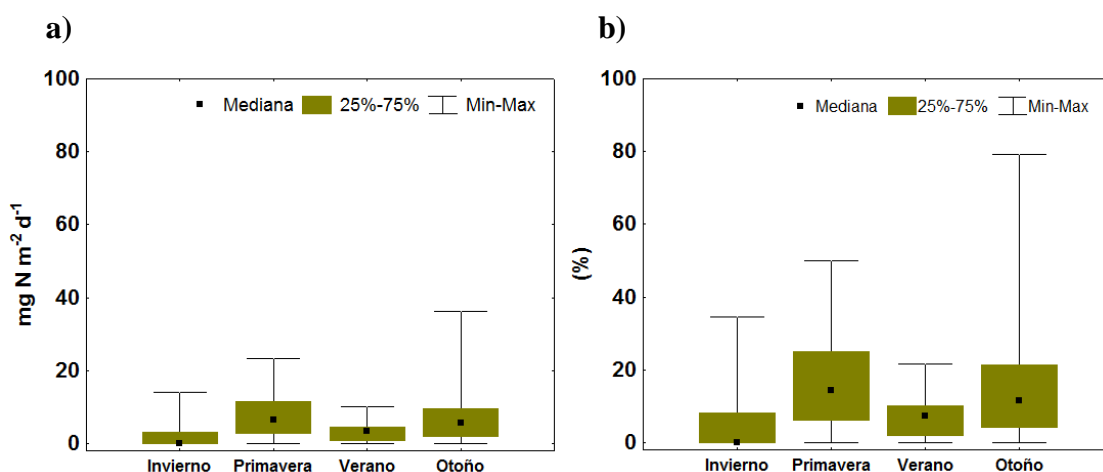


Figura 8.23. Test de Kruskal-Wallis comparando a) las tasas de lixiviación de nitrógeno; y b) los coeficientes de lixiviación de nitrógeno con respecto al total de fertilizante aplicado de forma anual, en el Campo de Montiel para el periodo 1997-2008.

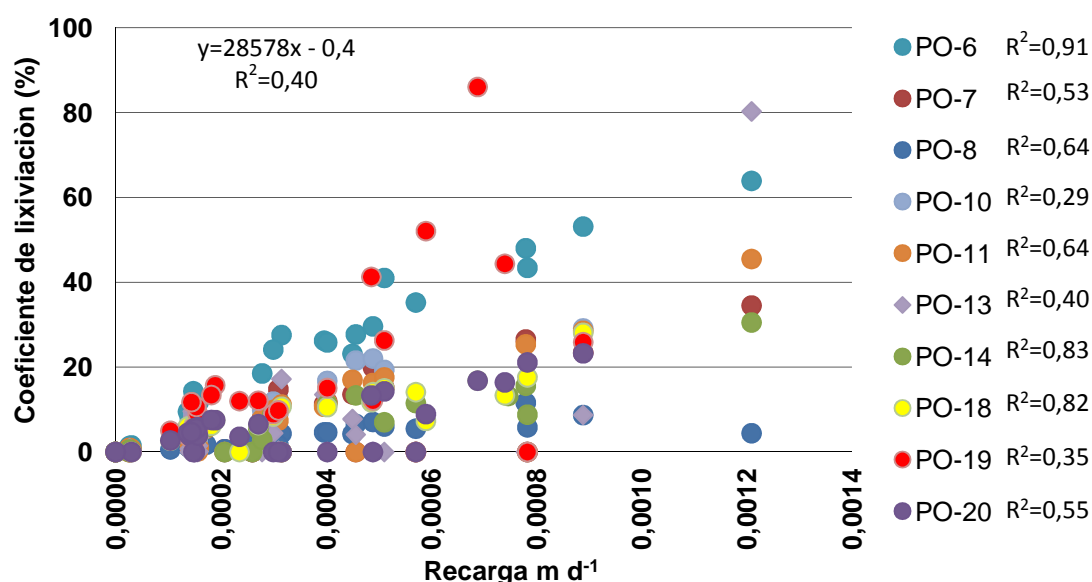
La cantidad total de nitrógeno lixiviado depende del tipo de cultivo, de la dinámica del nitrógeno en el suelo, de las prácticas agrícolas, de las características del perfil del suelo, de la presencia de materia orgánica en el suelo, de las características pluviométricas del año simulado (año húmedo o seco) y de la zona climática (Haygarth *et al.*, 2003). Este valor se estima entre un 5% y un 25% del total de fertilizante aplicado, aunque otros autores citen coeficientes superiores, desde 30 a 50% (Goderya *et al.*, 1996; Shamrukh *et al.*, 2001). En el acuífero del Campo de Montiel, la lixiviación total de nitrógeno en cada punto con respecto al total de fertilizante aplicado anualmente varía entre 11 y 34% en el periodo estudiado (promedio  $22,1 \pm 7,4\%$ ), valor que encaja con los datos bibliográficos. Los coeficientes de lixiviación de nitrógeno calculados en otras zonas de España muestran valores similares: Moreno *et al.* (1996) calculan un coeficiente de lixiviación en torno al 28% ( $18,5 \text{ mg N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) en una región semiárida próxima a Sevilla; Díaz-Lezcano (2007) calcula unas tasas de lixiviación en los acuíferos de la cuenca del río Henares comprendidas entre 0,34 y  $10 \text{ mg N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , que corresponden al 20-35% del fertilizante aplicado en cultivos de cereales de invierno, maíz, y forrajeras. Sin embargo, otros autores citan coeficientes de lixiviación mucho más elevados: Sánchez-Pérez *et al.* (2003) calcularon tasas de lixiviación de nitrógeno en el acuífero cuaternario de Vitoria-Gasteiz de  $47,96 \text{ mg N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ , de los cuales concluyeron que  $40,31 \text{ mg N m}^{-2} \text{d}^{-1}$  circulan a través del acuífero, representando el 87% del nitrógeno aplicado; Ramos *et al.* (2002) revisan las tasas de lixiviación

publicadas para la Comunidad Valenciana, las cuales se encuentran comprendidas entre 65,7 y 93,1 mg N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> bajo cultivos hortícolas, lo que corresponde a 38 y 70% del nitrógeno aplicado. Todos estos autores subrayan la importancia de la precipitación en la lixiviación de nitrógeno, en mayor o menor medida.

En el acuífero del Campo de Montiel, no se ha observado que las mayores tasas de lixiviación de nitrógeno correspondan a una mayor cantidad de fertilizante aplicado. Esto se debe, probablemente, a las condiciones climáticas semiáridas mediterráneas que caracterizan a esta zona, en contraste con otras regiones donde las precipitaciones son abundantes y presentan una buena distribución anual. Por este motivo, la lixiviación de nitrógeno se encuentra supeditada al valor de la recarga. Como se ha dicho anteriormente, los coeficientes de lixiviación se incrementan en las estaciones húmedas y disminuyen en las más secas, aumentando la reserva de nitrógeno mineral del suelo. Esta relación, que también ha sido observada por diversos autores en otros acuíferos del mundo (Guillard *et al.*, 1995; Wriedt & Rode, 2006), se puede observar en la Figura 8.24. La figura muestra la relación entre la recarga y los coeficientes de lixiviación para cada uno de los puntos de observación calibrados durante el periodo 1997-2008. Todos los puntos muestran valores de R<sup>2</sup> aceptables, excepto PO-10 (R<sup>2</sup>=0,29) y PO-19 (R<sup>2</sup>=0,35). Si se tienen en cuenta todos los valores de forma conjunta, se observa que cuando el valor de la recarga es menor, los coeficientes de lixiviación también son menores, mostrando el conjunto de datos una varianza explicada del 40%.

A finales del invierno, pese a que la tasa de aplicación de fertilizantes sea elevada (Figura 8.21), los coeficientes de lixiviación de nitrógeno y, por tanto, la concentración de nitrógeno en el agua subterránea son menores (Figura 8.23a y 8.22). Esto está en relación con la absorción de nutrientes por parte de las plantas, cuyas necesidades en las primeras fases del crecimiento son mayores, disminuyendo a lo largo del ciclo agrícola (Capítulo IV, Apartado IV.4, Figura 4.11). Las principales entradas de nitratos hacia el acuífero se producen en primavera y otoño, debido a que las lluvias primaverales lixivian el nitrógeno presente en el suelo agrícola procedente de los fertilizantes aplicados en esa misma estación. En otoño, las primeras lluvias lixivian el nitrógeno procedente del excedente de fertilizante aplicado durante el ciclo agrícola anterior. Esto indica que, a pesar de los sistemas de asesoramiento agrícola y al establecimiento del código de buenas prácticas agrarias que limita la fertilización en otoño, continúa

existiendo un remanente importante de nitrógeno mineral en el suelo. Por tanto, o bien los límites máximos recomendados de aplicación de fertilizantes no se respetan, o el momento de la forma y aplicación de los mismos son inadecuadas (fertilización en otoño o aplicación de fertilizantes de forma inorgánica en lugar de ureica), o bien que los límites continúan siendo elevados.



*Figura 8.24. Relación entre la recarga y los coeficientes de lixiviación calculados en la zona de estudio durante el periodo 1997-2008.*

Los acuíferos kársticos son altamente vulnerables a la contaminación (Leibundgut, 1998). Martínez-Bastida (2009) demuestra que entre todos los acuíferos del Terciario y Cuaternario de la Comunidad de Madrid, es el acuífero kárstico de La Alcarria el que presenta una mayor vulnerabilidad a la contaminación por nitratos, precisamente debido a su carácter kárstico, con una intensa fracturación y fisuración que aumenta su permeabilidad. En el acuífero del Campo de Montiel, en las épocas húmedas y/o en las estaciones más lluviosas (otoño y primavera) se produce la reactivación del flujo en las fracturas y canales de disolución por la recarga allogénica, tal y como se vio en el capítulo anterior (Capítulo VII, Apartado VII.5). Esto facilita que el nitrógeno lixiviado alcance muy rápidamente el agua subterránea y las zonas de descarga, como los manantiales y las lagunas, contaminando todo el sistema lagunar. Pese a que la aplicación de fertilizantes en otoño se encuentra restringida, no ocurre lo mismo en primavera, cuando las lluvias tormentosas representan una importante vía de entrada de

la contaminación. Por este motivo, la aplicación de fertilizantes en el acuífero del Campo de Montiel debería restringirse aún más, ajustándose a las necesidades de nutrientes de las plantas, para evitar el excedente de nitrógeno en el suelo y disminuir la contaminación.

---

## **IX. ESCENARIOS FUTUROS**

---



## **IX. ESCENARIOS FUTUROS**

### **IX. INTRODUCCIÓN**

La Directiva Marco del Agua (DMA, 2000/60/CE) del Parlamento Europeo establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas, que insta a los Estados Miembros para que sus aguas (continentales, subterráneas, costeras y de transición) presenten un buen estado ecológico para el año 2015 (o en su defecto, tras dos prórrogas de seis años, para los horizontes 2021 ó 2027). Tal y como se ha explicado en capítulos anteriores, el Plan Especial del Alto Guadiana (PEAG) (BOE, 2008), que entró en vigor el 25/01/2008, surgió de la transposición a la legislación española de la Directiva Marco del Agua (DMA) y su objetivo principal es alcanzar el uso sostenible de los acuíferos de la cuenca alta del Guadiana, con el fin de que para el horizonte 2015 o 2021 se alcance el buen estado cuantitativo y cualitativo de las masas de agua, tanto superficiales como subterráneas. Dentro de los planes de gestión del PEAG se incluyen la protección, mejora y restauración del estado de las masas de agua para garantizar el equilibrio químico y prevenir su contaminación y deterioro.

Una de las principales presiones que afectan a los recursos hídricos del Campo de Montiel es el sector agrícola, el de mayor demanda de agua y el responsable de la contaminación difusa por nitratos procedentes de los fertilizantes agrarios. Para conseguir los objetivos del PEAG y poder establecer un plan estratégico que incluya una serie de medidas orientadas al ahorro de agua y a la prevención de la contaminación, es necesario establecer una serie de posibles escenarios futuros, climáticos y socioeconómicos, prestando especial atención al sector agrícola.

Las pautas futuras del sector agrícola dependen en gran medida de los acuerdos establecidos en el Parlamento Europeo sobre la Política Agraria Comunitaria (PAC), en cuanto a la gestión de las subvenciones que se otorgan a la producción agrícola en la Unión Europea. El objetivo de la PAC es garantizar el abastecimiento continuo y estable de alimentos de buena calidad a todos los ciudadanos europeos, bajo un marco de producción sostenible, que cumpla con las normas de seguridad alimentaria y protección medioambiental. Inicialmente, el sistema de ayudas de la PAC tuvo una gran repercusión en el consumo de agua, ya que estaban ligadas o acopladas a la producción,



lo que provocó un cambio de usos del suelo de agricultura de secano a regadío en toda Europa. En la reforma de la PAC del año 2003 se introdujo el denominado *pago único desacoplado*, otorgando ayudas por explotación y no por producción, aunque las ayudas de *pagos acoplados* no desaparecen. Este *pago único desacoplado* puede tener carácter total o parcial, quedando una parte de la ayuda todavía vinculada a la producción, dejando libertad de elección al agricultor sobre los cultivos más rentables según las exigencias del mercado.

El cumplimiento de todas las exigencias europeas en un momento de profunda crisis económica ha hecho necesaria una reforma de la PAC para el año 2013, por lo que se establecen las pautas y normativa a seguir para el nuevo ejercicio presupuestario 2014-2020. Entre los retos que se deberían abordar para el futuro se incluyen: asegurar una producción de alimentos viable, dada la inestabilidad de los mercados y la crisis de precios; reducir el impacto sobre el medio ambiente mediante la gestión sostenible de los recursos naturales; y tener en cuenta los efectos que el Cambio Climático (CC) pueda tener de forma directa o indirecta sobre la gestión agrícola, sugiriendo planes de adaptabilidad al mismo.

La agricultura en España es más sensible a las variaciones de las condiciones climáticas interanuales que en otras regiones europeas debido al clima mediterráneo que la caracteriza, con inviernos húmedos y fríos y veranos calurosos y secos. Las variaciones de las condiciones climáticas, como, por ejemplo, la disminución de la precipitación en primavera, cuando las necesidades hídricas de las plantas son máximas, pueden provocar que la producción agrícola varíe hasta más de un 20% de un año a otro. El CC, dentro del Cambio Global, puede considerarse como una de las principales presiones que afectan a los sistemas hidrológicos y a los recursos hídricos. En la última década, se han realizado estudios de investigación dirigidos a la evaluación del impacto del CC en los sistemas hidrológicos. Sin embargo, tal y como se menciona en los informes del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC, 2001 y 2007), muy pocos estudios de investigación están enfocados a estudiar sus efectos potenciales en las aguas subterráneas. La aprobación del *Programa de trabajo quinquenal sobre los aspectos científicos, técnicos y socioeconómicos de los efectos, la vulnerabilidad y la adaptación al cambio climático*, dentro de la Convención Marco de las Naciones Unidas de Cambio Climático (CMNUCC), celebrada en el año 2005 en Montreal,

obliga a impulsar políticas y medidas para su aplicación en los estados miembros, siendo la Oficina Española del Cambio Climático la encargada del seguimiento en España mediante la creación del *Plan Nacional de Adaptación al Cambio Climático*. Dentro de este Plan, uno de los primeros puntos del programa de trabajo es la generación de escenarios climáticos regionales, siendo el INM el organismo encargado de ello. El segundo punto, destacado como factor de máxima prioridad, es la evaluación del impacto del cambio climático en los recursos hídricos, que permite gestionar y planificar otros sectores como la agricultura, el sector forestal, el turismo, etc., siendo el Centro de Estudios Hidrográficos (CEH) del CEDEX el organismo designado para su estudio. Los objetivos principales de esta última institución son: la realización de la modelización hidrológica a escala de cuenca de los futuros escenarios, desde un punto de vista cualitativo y cuantitativo, y la valoración de la demanda potencial de agua para riego en España como consecuencia de los efectos del CC.

El CC producirá variaciones en la temperatura y en la precipitación en las próximas décadas, lo cual repercutirá de forma directa en la recarga, los niveles piezométricos, las reservas de agua subterránea (Loaiciga *et al.*, 2000), y afectará a la interacción de las aguas superficiales y subterráneas alterando las descargas de agua en manantiales, arroyos y lagos, e incluso condicionando la calidad química del agua de todos los sistemas interconectados (Arnell, 1998). Además, el CC puede afectar indirectamente a la gestión agrícola, dado que la consecuencia inmediata de la disminución de la precipitación es el incremento de las extracciones de agua subterránea para abastecer la demanda hídrica de los cultivos, lo que disminuirá aún más los niveles piezométricos y las reservas de agua. En España, el aumento de 1°C de la temperatura media anual junto con una disminución de un 5% de la precipitación media anual producirá una disminución media de las aportaciones hídricas de entre 5-14% en régimen natural, siendo las regiones semiáridas como la cuenca del Guadiana una de las más afectadas (Iglesias, 2005).

Ante lo anteriormente expuesto, a continuación se aborda la modelización hidrogeológica del acuífero del Campo de Montiel ante posibles escenarios, diseñados teniendo en cuenta el cambio climático y la evolución del sector agrícola, tomando como referencia el horizonte 2021. Esta modelización de escenarios permite identificar aquellos que se desarrollarían bajo un marco de desarrollo sostenible de las aguas

subterráneas, sin poner en peligro el funcionamiento hídrico del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera.

## **IX.2. MOTORES O IMPULSORES DEL CAMBIO**

Los escenarios deben conceptualizarse como modelos para definir futuros posibles ante un hecho determinado (crecimiento socioeconómico, desarrollo tecnológico, emisiones de gases, cambio climático, etc.). La modelización de estos escenarios genera resultados favorables y adversos, útiles a la hora de idear estrategias de acción para mitigar los efectos y diseñar otras opciones alternativas que reduzcan los riesgos, mediante el compromiso de todas las partes interesadas, encaminados a la explotación sostenible de las aguas subterráneas. El diseño de escenarios realistas (Nguyen *et al.*, 2007) pasa por identificar los principales motores o impulsores del cambio, teniendo en cuenta las presiones e impactos que afectan a la cuenca, como se explica a continuación.

Los principales impulsores del cambio que han sido considerados para el diseño de los futuros escenarios son: los efectos del CC; los efectos que pueda tener la PAC de la Unión Europea sobre la evolución del sector agrícola; y las actuaciones, directrices y controles establecidos por parte de la Administración, en especial la CHG, con la implantación del PEAG.

### **IX.2.1. Motores climáticos**

#### **IX.2.1.1. Cambio Climático (CC)**

El Grupo Intergubernamental de Expertos sobre Cambio Climático (IPCC), en su Informe Especial de Escenarios de Emisiones (SRES) (IPCC, 2000), planteó los futuros escenarios de emisiones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) como consecuencia del cambio tecnológico, socioeconómico y el crecimiento demográfico. Estos futuros escenarios de emisiones de GEI planteados, causa principal del Cambio Climático (CC), quedan agrupados en cuatro familias principales: las orientadas hacia un rápido crecimiento socioeconómico y tecnológico, A1 de emisiones altas y A2 de emisiones

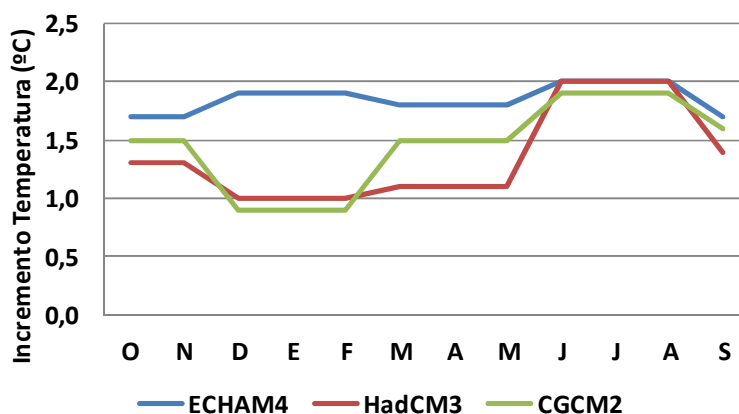
medias-altas; y las orientadas hacia un crecimiento respetuoso con el medio ambiente, B2 de emisiones medias-bajas y B1 de emisiones bajas. A partir de estos escenarios de emisiones se construyen los escenarios climáticos regionales, basados generalmente en los Modelos de Circulación General Acoplados Océano-Atmósfera (MCGA-OA), que indican las variaciones climáticas de una región con respecto a una serie de datos de referencia. En el informe sobre la *Evaluación Preliminar General de los Impactos en España por Efecto del Cambio Climático* (MMA, 2005), se muestran las variaciones estacionales de precipitación y temperatura obtenidas para España, usando siete modelos (MCGA-OA) procedentes de institutos de investigación de diferentes países, para un escenario de emisiones A2 (IPCC) medias-altas, que es el que describe técnicas menos respetuosas con el medio ambiente. De esos siete modelos, que generan siete escenarios climáticos distintos, en el informe de la Agencia Estatal de Meteorología sobre la *Generación de Escenarios Regionalizados de Cambio Climático para España* (AEMET-MARM, 2009), se destacan tres de ellos, que son considerados como los que mejor representarían el CC en España: HadCM3 (más favorable), CGCM2 (intermedio) y ECHAM4 (menos favorable). Para el periodo 2011-2040, el escenario climático ECHAM4 describe un aumento de temperatura media mensual comprendido entre 1,7-2°C, acompañado de una reducción de la precipitación de hasta 8 mm en los meses invernales (Figura 9.1). Por el contrario, el escenario HadCM3, más favorable, define un aumento de la temperatura más moderado comprendido en un rango de 1-2°C, con un aumento de la precipitación de 6 mm en invierno, mientras que en verano disminuiría 14 mm (Figura 9.1). El escenario CGCM2 describe tendencias intermedias.

El periodo entre octubre 1997-septiembre de 2008 (periodo de calibración y validación del modelo que se ha realizado en esta Tesis Doctoral) se ha utilizado como serie de referencia. A partir de esta serie, se han calculado los incrementos mensuales en precipitación y temperatura usando los tres escenarios climáticos mencionados anteriormente para el periodo 2008-2021.

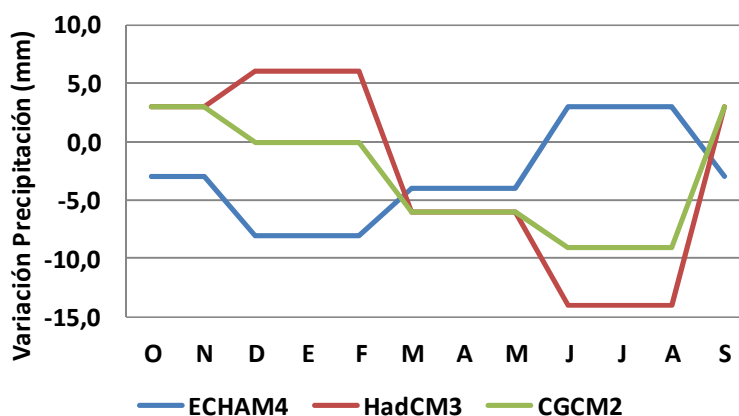
En el escenario climático HadCM3, las variaciones en la precipitación y en la temperatura mostradas en la Figura 9.1 producirían un incremento de la ETP media anual de un 8,68% y una disminución de la precipitación media anual de un 6,12% en la cuenca estudiada. Sin embargo, dado que la disminución de la precipitación se produciría en primavera y verano, momentos en los que la recarga de la cuenca es

menor debido a una mayor ETP, esto se traduciría en un aumento de la recarga media anual de un 3,13%, equivalente a 2,83 mm.

a)



b)



**Figura 9.1.** Variación de a) la temperatura y b) la precipitación en España para el periodo 2011-2040 utilizando los escenarios climáticos ECHAM4, CGCM2 y HadCM3, bajo un escenario de emisiones SRES tipo A2 (IPCC).

En el escenario climático CGCM2, las variaciones en la precipitación y en la temperatura mostradas en la Figura 9.1 producirían un incremento de la ETP media anual de un 9,25% y una disminución de la precipitación media anual de un 4,49% en la cuenca, lo que se traduce en una disminución de la recarga media anual de un 8,85%, equivalente a 7,99 mm.

En el escenario climático ECHAM4, las variaciones en la precipitación y en la temperatura mostradas en la Figura 9.1 producirían un incremento de la ETP media anual de un 10,8% y una disminución de la precipitación media anual de un 7,37% en la cuenca modelizada, lo que implica una disminución de la recarga media anual de un 27,16% (24,55 mm).

### **IX.2.2. Motores socioeconómicos**

#### **IX.2.2.1. Política Agraria Comunitaria (PAC)**

Las ayudas económicas de la PAC se basan en dos tipos de fondos: el Fondo Europeo Agrícola de Garantía (FEAGA) y el Fondo Europeo Agrícola de Desarrollo Rural (FEADER). El FEAGA financia los pagos directos a los agricultores y los gastos necesarios para la regularización de los mercados, mientras que el FEADER financia los programas de desarrollo rural orientados a mejorar la diversificación de la economía rural, la creación de empleos, el mantenimiento de población estable en las zonas rurales y la preservación del medio ambiente y el entorno rural ([http://www.fega.es/PwfGcp/es/financiacion\\_de\\_la\\_pac/la\\_pac\\_y\\_los\\_fondos\\_europeos\\_agricolas/index.jsp](http://www.fega.es/PwfGcp/es/financiacion_de_la_pac/la_pac_y_los_fondos_europeos_agricolas/index.jsp)).

La evolución del sector agrario en la Unión Europea depende, en gran medida, de la PAC que se adopte a partir de la reforma del año 2013. En el periodo de facturación 2007-2013, los programas o líneas de ayuda aplicados en el Alto Guadiana como consecuencia de la implementación de la PAC son:

- i. Fomento de la modernización de explotaciones (maquinaria, regadíos, etc.) para optimizar la eficacia hídrica en los sistemas de riego y disminuir la contaminación.
- ii. Fomento de los denominados cultivos sociales de tipo hortícola (pimiento, ajo, cebolla, melón, etc.) y cultivos leñosos (vid, olivo, almendro, etc.) que son grandes generadores de mano de obra.
- iii. Mecanismo de *pago único*, por el que se perciben ayudas en muchas ocasiones independientemente de la producción final (*desacoplamiento*). Además, se ha

introducido también el término de *condicionalidad* (MARM, 2007), que consiste en el cumplimiento de acciones de buenas prácticas agrarias, respetuosas con el medio ambiente (control de extracciones, aplicación de fertilizantes y plaguicidas).

- iv. Fomento de las industrias agroalimentarias (aceite, vino, leche, cereal).
- v. Sustitución de cultivos de gran demanda hídrica como el maíz por otros de menor demanda (sorgo, cardo, girasol, cereales y colza) con vistas a su uso en la industria agroenergética, como productores de biomasa para la obtención de energía térmica, eléctrica o su transformación en biocarburantes (biodiesel, bioetanol).
- vi. Fomento de la recuperación de los sistemas extensivos de secano, sujetos a una serie de obligaciones y limitaciones de obligado cumplimiento por parte del beneficiario.
- vii. Continuación del SIAR para concienciar del uso racional del agua y mejorar el rendimiento global de la explotación.
- viii. Fomento de técnicas de cultivo innovadoras como el no laboreo o el mantenimiento de cubierta vegetal en cultivos leñosos como la viña.

Entre los planes de reestructuración del viñedo, que se incluyen dentro del programa de ayudas fomentado por la Organización Común de Mercado (OCM) vinícola de la Unión Europea, se comprenden:

- i. Ayudas destinadas a la *reconversión varietal del viñedo* (sobreinjerto sin incrementar el número de cepas).
- ii. Ayudas destinadas a la *reestructuración o reimplantación del viñedo* (sustitución de una cepa por otra en la que se ha diseñado una mejora varietal o mejora del sistema de cultivo).
- iii. Ayudas destinadas a la *transformación del viñedo* de un sistema de conducción en forma baja (poda en vaso) a un sistema de conducción apoyado en espaldera que mejora la eficiencia de riego.
- iv. Ayudas al *arranque de viñedos*, por las que aquellos agricultores con explotaciones de baja rentabilidad pueden acogerse a esta ayuda en las campañas 2008/2009, 2009/2010, 2010/2011 (preferentemente aquellos mayores de 55 años).

En el informe del pasado 29 de junio de 2011 de la Comisión Europea (CE, 2011) se describe la política de actuación de la PAC a partir del año 2013 hasta el horizonte 2020. Las actuaciones propuestas añaden algunas reformas a las medidas anteriores, teniendo en cuenta los principales problemas observados durante el anterior periodo de facturación y la profunda crisis económica actual:

- i. Distribución más equitativa de las ayudas directas en toda la Unión Europea.
- ii. Introducción del *pago básico* a los *agricultores en activo*; *pago verde* (diversificación de cultivos, pastos permanentes, barbecho ecológico) para incentivar las prácticas respetuosas con el medio ambiente, a las que se destinará el 30% de las ayudas; ayudas a los *jóvenes agricultores*; ayudas *acopladas* a la producción.
- iii. Limitación de la prestación máxima de *pago único* o *pago directo* a los agricultores con las explotaciones agrícolas más grandes.
- iv. Régimen de ayudas simplificado para pequeños agricultores.
- v. Creación de un mecanismo de emergencia para reaccionar ante situaciones de crisis y proporcionar apoyo inmediato a los agricultores.

#### **IX.2.2.2. Plan Especial del Alto Guadiana (PEAG)**

La evolución del sector agrario no depende solamente de los planes de ayuda que se fomenten desde la Comunidad Europea, sino también de los programas legislativos y de control por parte de la administración local. El objetivo del PEAG (BOE, 2008) es evolucionar hacia una economía sostenible, manteniendo la conservación de los recursos. Los programas o medidas que se fomentan en el PEAG son:

- Programa de medidas generales:
  - i. Programa de *reordenación de los derechos de uso de agua*: creación del Centro de Intercambio de Derechos, compra de derechos por parte de la Administración, contratos de cesión de derechos, transformación de derechos sobre aguas privadas en concesiones de agua pública, planes de ordenación de extracciones, etc.



- ii. Programas de modificación del régimen de explotación de los pozos existentes.
- Programa de medidas de acompañamiento:
  - i. Programa hidrológico: inventario de aprovechamientos de agua, sistema de información de infracciones, sistemas de medición y control automatizado de volúmenes, dispositivos de vigilancia y control de superficies de regadío y control de consumos, instalación de caudalímetros, control de vertidos, etc.
  - ii. Programa de apoyo a las comunidades de regantes.
  - iii. Programa de recuperación ambiental: planes de forestación, planes de la red de saneamiento de depuradoras, expropiación y adquisición de terrenos, etc.
  - iv. Programa de información y sensibilización ambiental.
  - v. Programa de abastecimiento y depuración de aguas.
  - vi. Programa de desarrollo socioeconómico: potenciar la diversificación económica.
  - vii. Programa de modernización y desarrollo agrario: aplicación de las políticas de la PAC.
  - viii. Programa de seguimiento.

#### **IX.2.2.3. Evolución socioeconómica**

El agua es uno de los recursos indispensables en la cuenca del Alto Guadiana, donde se produce un conflicto de intereses entre el reclamo ecológico y turístico y, por tanto, económico que supone el Parque Natural de las Lagunas de Ruidera y el sector agrícola, principal consumidor de agua en la cabecera de las lagunas (Vázquez-Rosa, 2011). Ante la obligatoriedad de cumplimiento de la DMA como fecha límite para el horizonte 2027, es indispensable hacer previsiones sobre la evolución de la zona desde un punto de vista socioeconómico.

Las ayudas de la PAC fomentan una diversificación de la economía rural, que genera empleo y la existencia de una población estable en las zonas rurales, todo bajo la sostenibilidad de los recursos naturales. El análisis de las ayudas de la PAC otorgadas en el año 2009 en la zona de estudio (último año que aparecen publicadas en la página



observa una disminución en las extracciones de agua durante los últimos años (Capítulo VIII, Figura 8.6). Tal y como se menciona en el PEAG, esta medida tendría efecto si se aplicara de forma conjunta un incremento en el coste del agua comprendido entre 0,02-0,07 ct€/m<sup>3</sup>. Dado que el *pago único* se otorga por superficie, beneficia a los grandes agricultores de la zona, los cuales ven en esta ayuda un complemento para mantener la rentabilidad de sus fincas. Si se disminuye el importe destinado a estas ayudas a partir del horizonte 2013 por la crisis económica, es difícil saber la repercusión que tendría en los recursos hídricos: aumento de las extracciones de agua para mejorar la producción de los cultivos a corto plazo y/o quiebra del sector agrícola ante la escasa rentabilidad de las fincas.

Por parte de la Administración, la CHG sigue sin implantar el PEAG en el Campo de Montiel y no se sabe con certeza cuando se podrá comenzar a aplicar el Plan. De las 117 medidas presentadas para el periodo 2012-2015 (CHG, 2011), permanecen 31, de las cuales hay sólo 15 prioritarias, habiendo pasado el resto al horizonte 2016-2021 debido al ajustado presupuesto disponible por la crisis económica actual. Ante esta situación, es más que probable que el PEAG no llegue a implantarse (planes de reforestación, compra y venta de derechos de agua) al menos antes del horizonte 2021.

Por otra parte, la Comunidad de Regantes del Acuífero 24 reclama las extracciones históricas de agua, que ascienden a 35 hm<sup>3</sup> (Vázquez, 2011). Su objetivo es la anulación de la declaración de sobreexplotación del acuífero del Campo de Montiel, por lo que las extracciones de agua para regadío no estarían sometidas a regulación. Su intención es que todas las comunidades de regantes del Alto Guadiana se asocien como una sola entidad de derecho público, siendo la propia comunidad de regantes la que gestionase el uso del agua subterránea en la cuenca. La gestión que defienden es la autoaprobación de un plan de ordenación de forma anual, dependiendo de la precipitación y del estado hídrico del acuífero, sin descartar el asesoramiento por parte de las entidades públicas. Proponen que en los años más húmedos se aceptaran las extracciones de 35 hm<sup>3</sup>, mientras que en los años más secos éstas se restringieran a 6-8 hm<sup>3</sup> (Comunidad de Regantes del Acuífero 24, comunicación personal).

Según este análisis, las medidas tomadas desde la Comunidad Europea y las administraciones locales no han surtido efecto en cuanto a la reducción del número de

hectáreas de regadío y las extracciones de riego en los últimos años. Esto muestra la necesidad de un cambio socioeconómico en la zona. Según se observa en la Figura 9.2, las ayudas de la PAC destinadas a la *agricultura ecológica, reestructuración y conversión del viñedo, instalaciones y explotaciones intensivas de regadíos, compensación de renta de acuíferos y forestación*, que fomentan la disminución de las extracciones para regadío o mejoran la eficiencia de los sistemas de regadío actuales, no han tenido una gran acogida. Las ayudas para el cultivo de cereales como generador de biomasa requieren del desarrollo conjunto de la industria agroenergética para su transformación (sector no representativo en la zona). Además, la prohibición de la implantación de aerogeneradores en la Reserva de la Biosfera de la Mancha Húmeda, la decadencia del sector cinegético (escasez de ayudas) y la disminución del turismo por la crisis económica hacen más que improbable un cambio socioeconómico en la zona a corto o medio plazo.

### **IX.3. ESCENARIOS DE EVOLUCIÓN HÍDRICA**

#### **IX.3.1. Diseño de los escenarios**

El diseño de escenarios se ha basado en la combinación de los tres motores o impulsores del cambio mencionados anteriormente. Los escenarios favorables, en los que prima el valor ambiental, son A1 y A2 (Tabla 9.1), siendo A1 el más favorable. B1 es el escenario de referencia, que mantiene la misma serie climática previa (1998-2008) y en el que la evolución del sector agrario no varía de forma sustancial. Los escenarios no favorables son C1, C2 y C3, y están basados en un rápido crecimiento económico. A continuación se describen todos ellos:

##### **IX.3.1.1. Escenario A1**

Es el escenario más favorable. Desde el punto de vista del CC, el sistema evolucionaría hacia una serie climática más favorable, con un aumento de un 3,13% de la recarga media anual (HadCM3), mientras que la evolución del sector socioeconómico tendería hacia una *economía sostenible*.

ESCENARIOS		CAMBIO CLIMÁTICO		SOCIECONÓMICOS (PAC Y PEAG)		ENTRADAS MODELO	
A Economía sostenible	A1	HadCM3	T: ↑ 1-2°C P: ↑ 6mm invierno P: ↓ 14mm verano	Se implanta el PEAG Diversificación de la economía PAC Reducción total bombeos. Opción cero	Recarga: 29,2 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup> Bombeos: 0 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup>		
	A2	CGCM2	T: ↑ 1-2°C P: = invierno P: ↓ 6-9mm primv-verano	Se implanta el PEAG Permanecen 2140 has con derechos de riego Se respetan los límites legales de 6-8 hm <sup>3</sup>	Recarga: 25,7 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup> Bombeos: 2,5 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup>		
	B1	Sin cambios Serie histórica		Evolución muy similar a la actual Sin cambios socioeconómicos importantes	Recarga: 28,3 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup> Bombeos: 5,1 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup>		
C Economía de máximo crecimiento	C1	CGCM2	T: ↑ 1-2°C P: = invierno P: ↓ 6-9mm primv-verano	No se implanta el PEAG; disminución ayudas PAC Economía basada en el regadío Extracciones mínimas de 14-16 hm <sup>3</sup>	Recarga: 25,7 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup> Bombeos: 7,6 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup>		
	C2	ECHAM4	T: ↑ 1,7-2°C P: ↓ 8mm invierno P: ↑ 3mm verano	No se implanta el PEAG; disminución ayudas PAC Fomento cultivo de hortalizas Se doblan las extracciones	Recarga: 20,6 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup> Bombeos: 10,2 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup>		
	C3	Caso Extremo	T: ↑ 1,7-2°C P: ↓ 15%	No se implanta el PEAG; disminución ayudas PAC Recuperan las 8500 has con derechos riego Se recuperan los derechos históricos de 28-35 hm <sup>3</sup>	Recarga: 17,7 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup> Bombeos: 16,3 hm <sup>3</sup> a <sup>-1</sup>		

*Tabla 9.1. Definición de los escenarios simulados.*

Por parte de la Administración, se pondrían en marcha todos los programas establecidos en el PEAG. Esto se traduciría en que se comprarían los derechos de agua de la mitad de las hectáreas (4275 ha), otras 2140 ha pasarían a cultivos de secano, mientras que el resto (2140 ha) se acogería a planes de forestación. De esta forma, se lograría la reducción total de las extracciones de agua, denominada *opción cero*, tan demandada por los conservacionistas y proteccionistas de las lagunas de Ruidera. Además, a través de la PAC, se aumentarían los fondos FEADER de desarrollo rural, por lo que se generaría una diversificación de la economía en la zona, que no dependería de la agricultura de regadío y apoyaría la sensibilidad ambiental, el turismo y la creación de empleos asociados (agentes forestales, guías, etc.). Asimismo, se fomentaría la recuperación de los cultivos extensivos de secano, principalmente cereales, para su uso agroenergético (Tabla 9.1). Se cumpliría el requisito de condicionalidad, por lo que se respetaría el código de buenas prácticas agrarias. El *pago verde*, que fomenta los pastos permanentes y el barbecho y las primas por *arranque de viñedos* y por *jubilación anticipada* de agricultores mayores de 55 años, también contribuirían al cambio total.

#### **IX.3.1.2. Escenario A2**

Este escenario implicaría una reducción de los bombeos hasta prácticamente la mitad de las extracciones actuales. Por parte de la Administración, se implantaría el PEAG: el Centro de Intercambio de Derechos funcionaría de forma eficiente, por lo que se realizaría la compra de la mitad de las hectáreas (4275 ha); se produciría la cesión y transformación de derechos de agua, en base a la recuperación ambiental: los planes de forestación funcionarían, por lo que se reducirían a 2140 ha de riego. En cuanto a las ayudas de la PAC, existiría un incremento de los cultivos extensivos de cereales para uso agroenergético y aumentaría la agricultura ecológica. Además, las ayudas destinadas a la conversión de sistemas de regadío de viñedos de conducción baja a sistemas en espaldera (de mayor eficiencia hídrica), junto con las ayudas destinadas a la modernización de sistemas de regadío, también contribuirían a la disminución de las extracciones de agua. Sin embargo, la transformación de los cultivos no sería total. El resto de las hectáreas (2140 ha) permanecerían con una dotación mínima de  $3000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ , lo que equivale a un valor aproximado de  $6,42 \text{ hm}^3$ , tal y como propone la Oficina de Planificación en el nuevo Plan de Cuenca. Las ayudas acopladas a la

producción (especialmente herbáceos) y las ayudas a los jóvenes agricultores mantendrían una superficie estable de cultivos de regadío. Se cumpliría el código de buenas prácticas agrarias (límite de extracciones, fertilizantes, pesticidas, etc.) y se controlarían los vertidos (Tabla 9.1). Además, se incrementarían los fondos FEADER destinados al desarrollo rural, incentivando otras economías como la cinegética y el turismo. En este escenario, se considera una evolución climática intermedia (CGCM2), con una disminución de un 8,85% de la recarga media anual.

#### **IX.3.1.3. Escenario B1**

Es el denominado *escenario de referencia*. No se producirían variaciones ni en la climatología ni en la actividad socioeconómica, por lo que se mantendría la misma recarga (se reproduce la misma serie climática) y las mismas extracciones por bombeo utilizadas en el periodo de calibración del modelo. El impacto de los diferentes escenarios modelizados en los recursos hídricos se evalúa mediante su comparación con esta serie de referencia. En este escenario, las extracciones continuarían reguladas a través del Plan de Ordenación y estarían comprendidas entre 5-13 hm<sup>3</sup>. No se instauraría el PEAG debido a la situación económica. Los municipios de Ossa de Montiel, El Bonillo y Villahermosa continuarían recibiendo ayudas económicas de los fondos FEAGA y FEADER, inferiores a las percibidas por la Comunidad Autónoma de Castilla-La Mancha y España (San Juan-Juan José, 2011). Los pagos del fondo FEAGA recibidos por los agricultores son mayores en el caso de las ayudas de pago único otorgadas por superficie de explotación, beneficiando a los grandes agricultores, que son también los mayores consumidores de agua. Además, el escaso apoyo recibido por parte del fondo FEADER, que se ocupa del desarrollo rural, no contribuiría al desarrollo de otras economías diferentes no asociadas al regadío.

#### **IX.3.1.4. Escenario C1**

Continuaría existiendo una economía basada en el regadío, debido a la baja contribución al desarrollo rural de la zona por parte del PEAG o los fondos FEADER. Se escucharían las reclamaciones por parte de los agricultores, que exigen una extracción mínima de

agua comprendida entre 14 y 18 hm<sup>3</sup> para mantener la economía en la zona. A través de las ayudas de la PAC, se fomentaría el cultivo de cereales para la industria agroenergética (Tabla 9.1) pero, dado que el plan de ayuda no exige que estos cultivos sean de secano, se cultivarían cereales con una dotación comprendida entre 3000-4000 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>. Los planes de modernización de sistemas de regadío, que mejorarían su eficiencia, no funcionarían dada la gran demanda energética que requieren, lo que hace que disminuya la rentabilidad de estos cultivos de regadío. Se fomentaría el cultivo de hortalizas (tomate, pimiento, melón, cebolla, ajo, etc.), que son los de mayor demanda hídrica (5000-7000 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>), lo que se traduciría en el incremento de las extracciones de agua. Los agricultores no respetarían el código de buenas prácticas agrarias dado el bajo control al que estarían sometidos. Por parte de la Administración, los programas reflejados en el PEAG no se llevarían a cabo. La contaminación difusa por nitratos continuaría representando un problema importante en la zona. En este escenario, se considera una evolución climática intermedia (CGCM2), con una disminución de la recarga media anual de 8,85%.

#### IX.3.1.5. Escenarios C2 y C3

Los escenarios C2 y C3 son los menos favorables. Desde el punto de vista del Cambio Climático, el escenario C2 evolucionaría hacia una serie climática seca (ECHAM4), en la que se produciría una disminución de la recarga media anual de un 27,16%, mientras que el escenario C3 evolucionaría hacia una serie climática extrema poco probable, en la que la precipitación se reduciría un 15% mensual, lo que se traduce en una disminución de la recarga media anual de un 37,34%. Para ambos escenarios, la evolución del sector socioeconómico tendería hacia una *economía de máximo crecimiento* (Nguyen *et al.*, 2007). Se revocaría la declaración de sobreexplotación del acuífero del Campo de Montiel. Se recuperaría la demanda histórica de extracciones de 28-35 hm<sup>3</sup> (Tabla 9.1), alcanzándose el pleno desarrollo de las 8500 ha con derechos de riego existentes en el Campo de Montiel. Aumentarían los cultivos extensivos de regadío (alfalfa, maíz, etc.). Se produciría un incremento en la productividad de las parcelas agrícolas, asociado a la política de libre comercio, lo que conllevaría una disminución del precio de los productos, disminuyendo su rentabilidad. A largo plazo, esto se traduciría en el abandono de las parcelas agrícolas de menor extensión,



beneficiando a los grandes agricultores. Disminuirían considerablemente las ayudas aportadas por la PAC debido a la situación económica. No se cumpliría la condicionalidad por parte de los agricultores, debido al nulo control de las buenas prácticas agrarias por parte del Servicio Técnico de Condicionalidad. El PEAG no lograría instaurarse en la zona por falta de presupuesto, por lo que el Centro de Intercambio de Derechos no funcionaría, como tampoco los planes de forestación.

#### **IX.3.1.6. Previsión de escenarios**

La previsible evolución socioeconómica de la zona, explicada en el Apartado IX.2.2.3., describe un escenario poco favorable, por lo que la evolución del sector agrícola en la próxima década será probablemente muy similar a la observada en la última década. Dado que la presión hacia los recursos hídricos por parte del sector agrícola continuará siendo elevada, la evolución del clima será un factor determinante. En el mejor de los casos, la región evolucionará hacia un escenario tipo B1, si se da una serie climática similar a la producida en la última década. En situaciones menos favorables podría darse cabida a los escenarios C1 y C2, simulados con series climáticas más restrictivas. Está claro que en todos los casos la afección a los recursos hídricos representa un problema de gravedad. Tal y como se verá posteriormente, el caudal del manantial del Ossero disminuirá drásticamente, por lo que el funcionamiento del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera no estará garantizado.

#### **IX.3.2. Nivel crítico de referencia**

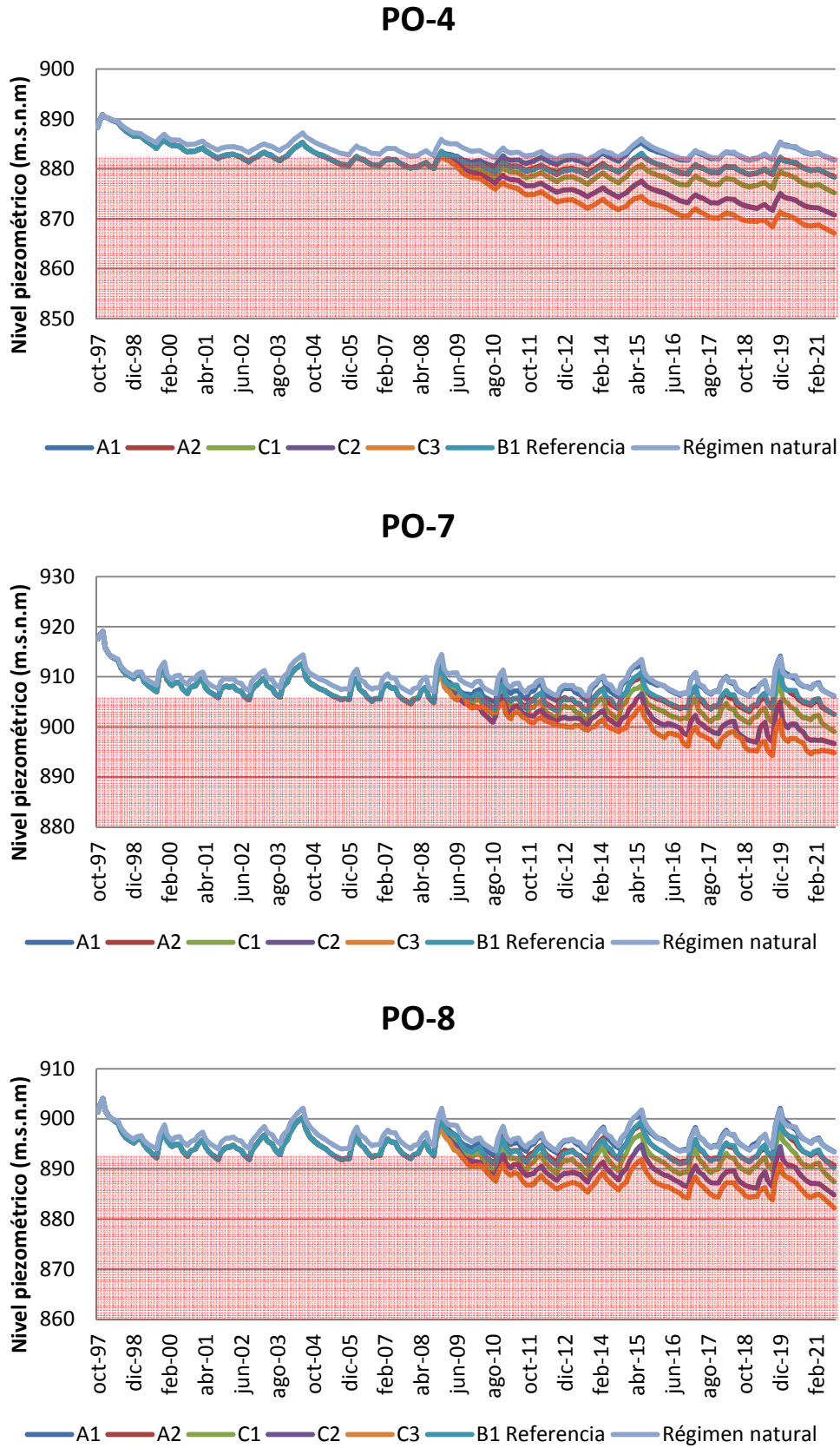
La sostenibilidad del agua subterránea se define como el uso de los recursos hídricos subterráneos, de manera que puedan mantenerse durante un tiempo indefinido sin causar consecuencias medioambientales, sociales o económicas inaceptables (Hiscock *et al.*, 2002; Alley & Leake, 2004). En vista de las afecciones que el Cambio Climático puede tener en las condiciones de recarga, escorrentía y descarga del agua subterránea en el acuífero del Campo de Montiel, disminuyendo los recursos, las extracciones de agua subterránea para regadío tienen que adecuarse a estos cambios futuros para alcanzar el rendimiento sostenible.

La existencia del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera como zona de descarga del acuífero del Campo de Montiel, focaliza la sensibilidad hídrica del sistema y lo convierte en el objetivo a proteger. Como se describe en el Capítulo IV, Apartado IV.3, el sistema fluvio-lacustre de Ruidera se alimenta de aportes subterráneos, bien directamente a cada laguna, o bien a través de las transferencias superficiales procedentes de las lagunas de cabecera, especialmente de la laguna Conceja que, a su vez, recibe el agua subterránea de las descargas del acuífero a través de manantiales, como el del Ossero. Dado que las aportaciones subterráneas dependen del nivel piezométrico del acuífero, es muy importante establecer un nivel crítico de referencia que permita hacer previsiones de cara a la gestión del acuífero. Este nivel crítico, que permite la sostenibilidad del sistema, coincide con aquellos niveles piezométricos iguales o superiores al nivel de vertido del manantial del Ossero, el cual da lugar al arroyo del Ossero que, a su vez, vierte a la laguna Conceja, cuyo nivel condiciona la conexión hídrica superficial y subterránea del conjunto lagunar. Esta metodología ha sido aplicada en otros acuíferos kársticos del mundo como en el de Jinan en el norte de China (Kang *et al.*, 2011).

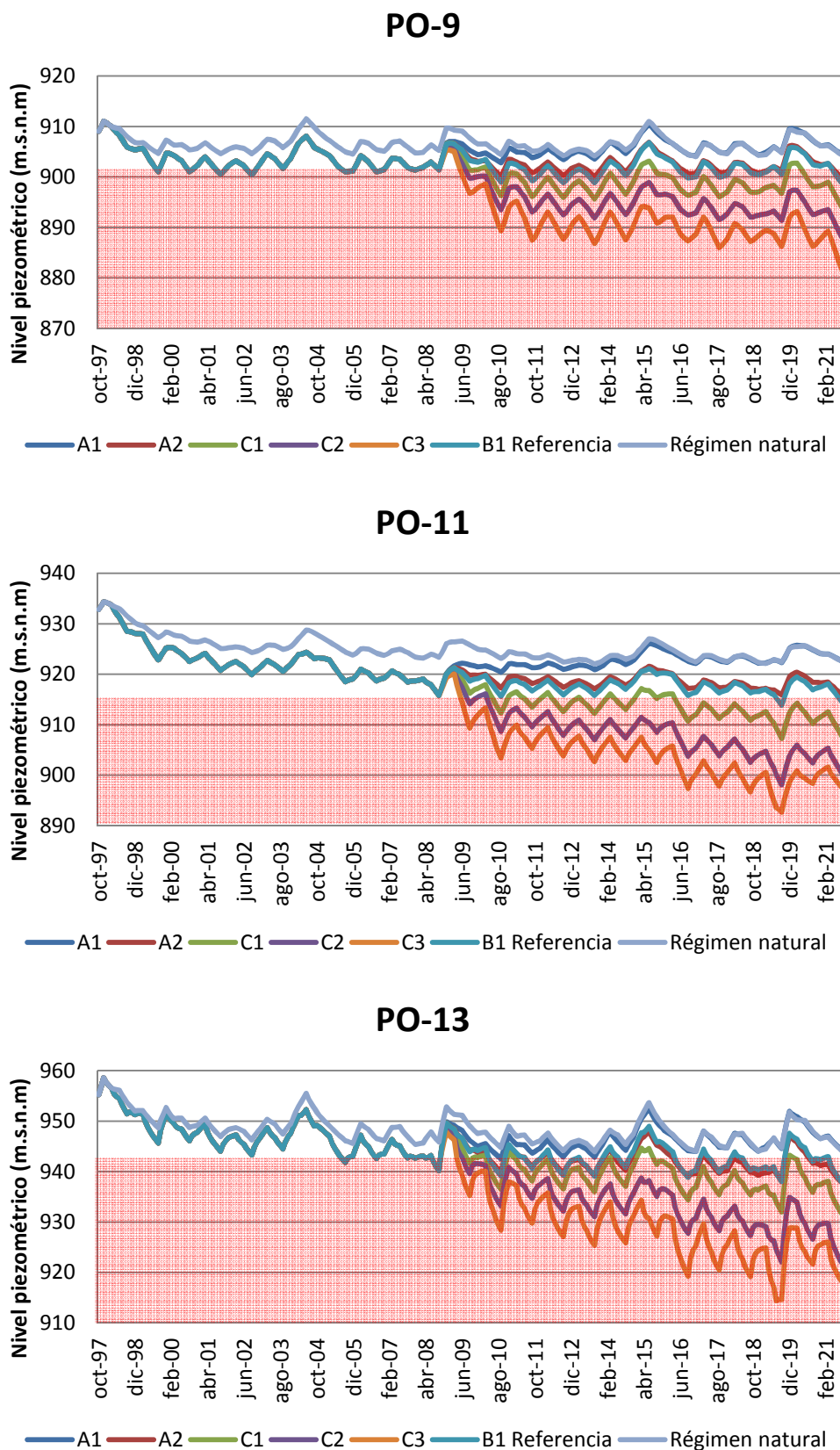
### **IX.3.3. Resultados de la modelización de escenarios**

El modelo de flujo se ha calibrado entre octubre de 1997 y septiembre de 2008, a partir de cuya fecha se han simulado los futuros escenarios descritos anteriormente. El modelo no ha tenido en cuenta las lluvias acontecidas en los años hidrológicos 2009-2010 y 2010-2011, que incrementaron considerablemente los niveles piezométricos y provocaron inundaciones por el desbordamiento de lagunas y ríos en el Campo de Montiel. Este aumento de niveles se compensa, sin embargo, con el descenso que se produce en años hidrológicos muy secos. Al tratarse de una serie larga y de un clima mediterráneo con grandes contrastes interanuales de precipitación y temperatura, los años más extremos se equilibrarían.

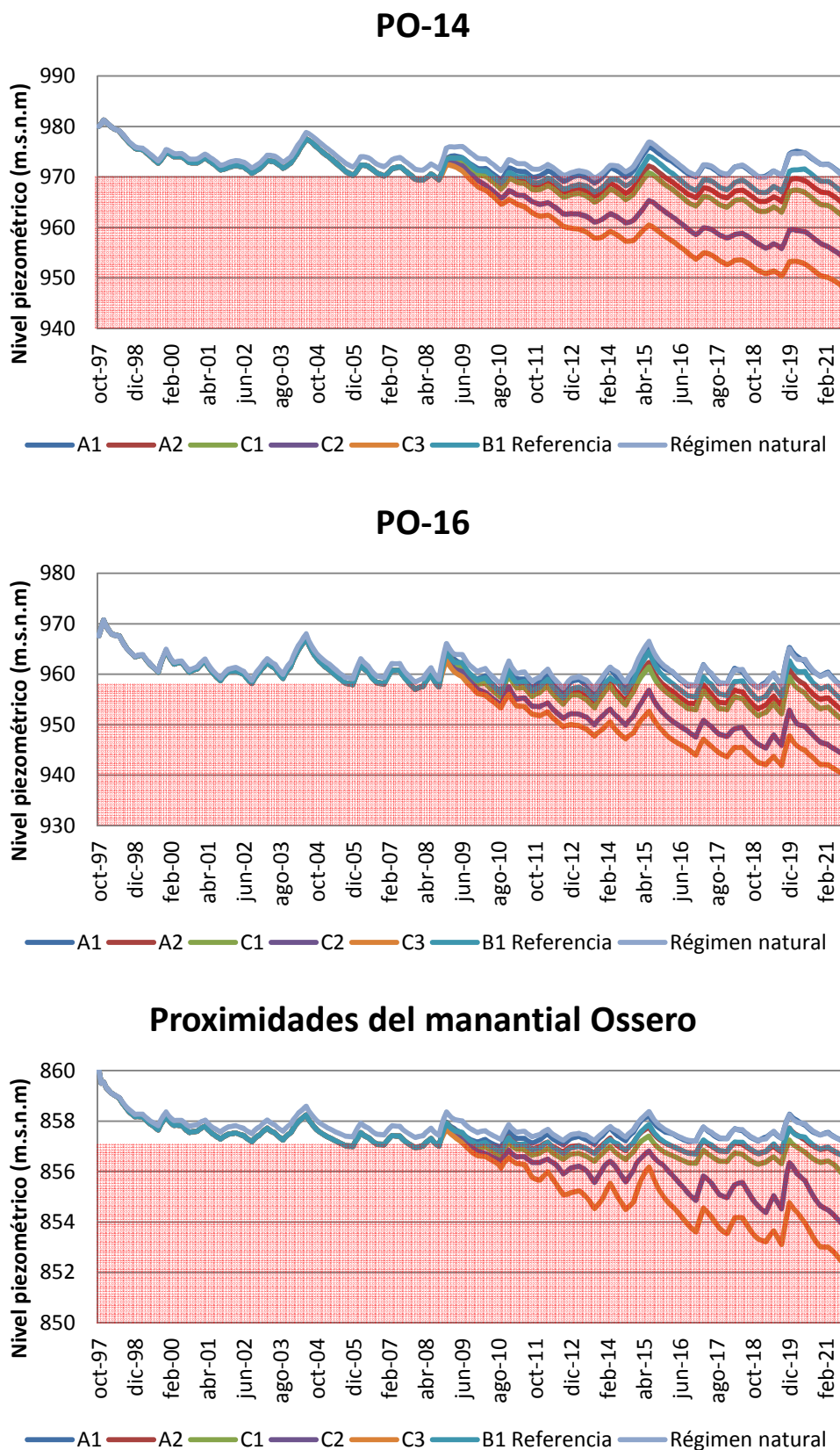
Como ya se ha indicado, el modelo predice la situación hídrica del acuífero hasta el horizonte 2021 bajo diferentes escenarios de evolución climática y socioeconómica. Los resultados de salida del modelo se expresan en función de las variaciones en los niveles piezométricos de cada punto de observación seleccionado (Figuras 9.3, 9.4 y 9.5).



*Figura 9.3. Variaciones en los niveles piezométricos ante diferentes escenarios. Ver Figura 8.2 para la localización de los puntos.*



*Figura 9.4. Variaciones en los niveles piezométricos ante diferentes escenarios. Ver Figura 8.2 para la localización de los puntos.*



*Figura 9.5. Variaciones en los niveles piezométricos ante diferentes escenarios. Ver Figura 8.2 para la localización de los puntos.*

Además, se han calculado los términos del balance hídrico con el programa BalanceReader (Martínez-Santos, 2012) bajo cada escenario de simulación, cuyos resultados se muestran en la Tabla 9.2.

	Serie 1997-2008 B	Serie 2008-2021						
		A1	A2	B1	C1	C2	C3	Rn
<b>Recarga (hm<sup>3</sup>)</b>	338	398,2	360,5	400,5	372	306,2	283,8	386,6
<b>Salidas por drenaje (hm<sup>3</sup>) superficial y subterráneo</b>	338,3	384,4	346,7	348,9	317,6	273,5	242,2	395,2
<b>Salidas por bombeos (hm<sup>3</sup>)</b>	56,3	0	34,2	68,4	102,6	126,6	166,3	0
<b>Almacenamiento (hm<sup>3</sup>)</b>	-56,6	13,8	-20,4	-16,7	-47,9	-93,9	-124,7	-8,55

*Tabla 9.2. Datos referentes a los términos relativos del balance hídrico para la serie calibrada y bajo los diferentes escenarios de simulación, calculados con el programa BalanceReader (Martínez-Santos, 2012). Las siglas Rn indican régimen natural.*

Durante el año hidrológico 1992-1993, el caudal del manantial del Ossero presenta el máximo valor en mayo (99,02 l s<sup>-1</sup>). Este caudal se corresponde con el nivel piezométrico elevado alcanzado en el acuífero durante ese mismo año hidrológico en noviembre de 1992 (seis meses antes). Se deduce, por tanto, que el tiempo de respuesta del manantial del Ossero ante las variaciones piezométricas, en ese momento determinado, es de unos seis meses. Ocho meses más tarde, en diciembre de 1993, el manantial del Ossero se secó. Esto significa que el nivel piezométrico del acuífero entre junio 1993 debe considerarse como el nivel crítico de referencia, por debajo del cual el manantial del Ossero dejaría de verter agua. En las Figuras 9.3, 9.4 y 9.5 este nivel crítico de referencia para cada punto de observación quedaría representado como el área de color rosado.

Los niveles piezométricos simulados en *régimen natural* corresponden a los niveles que presentaría cada punto si no se hubieran realizado extracciones de agua ni durante el periodo calibrado ni durante el simulado. Como se puede observar en las Figuras 9.3,

9.4 y 9.5, el nivel piezométrico probablemente no habría disminuido por debajo del nivel crítico de referencia en el periodo calibrado 1998-2008 en ninguno de los puntos de observación, si no hubiese habido extracciones de agua subterránea. Asimismo, durante el periodo simulado 2008-2021 no se observa un descenso por debajo de los niveles críticos de referencia. Esto indica que las extracciones de agua juegan un papel fundamental en el funcionamiento de todo el sistema hídrico. Según se puede apreciar en la Figura 9.5, el manantial del Ossero vertería agua durante todo el periodo modelizado, ya que los niveles no descenderían por debajo de su cota (857 m). Sin embargo, según se observa en la Tabla 9.2, el valor total de la recarga ( $386,6 \text{ hm}^3$ ) en régimen natural sería inferior a las salidas debidas al drenaje superficial y subterráneo ( $395,2 \text{ hm}^3$ ), lo que indica que el acuífero se descargaría de forma natural y que se produciría una pérdida en el almacenamiento de  $8,55 \text{ hm}^3$ .

El valor de la recarga en el escenario de *régimen natural* ( $386,6 \text{ hm}^3$ ) es inferior al de la serie de referencia B1 ( $400,5 \text{ hm}^3$ ) (Tabla 9.2), modelizados ambos con la misma serie histórica climática. Esto es debido a que, en todos los modelos, para el cálculo de la recarga se ha tenido en cuenta la debida al flujo de retorno por riego, nulo en los escenarios de *régimen natural* y A1.

El escenario más favorable es el A1, que se basa en una reducción total de las extracciones de agua. Predice un aumento en los niveles piezométricos (Figuras 9.3, 9.4 y 9.5), los cuales no descenderían por debajo de los niveles críticos de referencia. Se observa que los niveles piezométricos en las cercanías del manantial serían hasta un metro más elevados que su cota (Figura 9.5), por lo que no se secaría durante todo el periodo modelizado. Tal y como se describe en la Tabla 9.1, este escenario está construido teniendo en cuenta una evolución climática muy similar a la serie de referencia (modelo HadCM3), por lo que el incremento en los niveles piezométricos estaría causado por la disminución total de las extracciones, aumentando las reservas del acuífero en  $13,8 \text{ hm}^3$  (Tabla 9.2). Bajo este escenario, los niveles aumentarían con respecto a la serie de referencia (B1) entre 0,6-5,9 m en las zonas de borde (PO-4, PO-7, PO-8, PO-9, PO-14 y PO-16) (Figuras 9.3, 9.4 y 9.5), mientras que en las zonas centrales se produciría un aumento de entre 4,8-8,4 m (PO-11 y PO-13). Esto corrobora que son las extracciones de agua las responsables del descenso piezométrico, ya que la mayor parte de las parcelas agrícolas de regadío se ubican en la zona central de la

cuenca. Según se observa en las Figuras 9.3, 9.4 y 9.5, bajo este escenario, el tiempo que tardarían los niveles piezométricos en recuperar el estado piezométrico hipotético del acuífero si se hubieran producido las condiciones de *régimen natural* variarían entre 4 y 6,5 años aproximadamente.

El escenario de referencia B1 corresponde a la situación hídrica del acuífero para el horizonte 2021 bajo las mismas condiciones climáticas y socioeconómicas que las actuales. Es decir, la serie climática reproducida es la misma que la serie histórica modelizada (octubre 1997-septiembre 2008) y considera que la situación del sector agrícola no sufre grandes cambios con respecto a la última década, por lo que las extracciones por bombeo son las de la serie calibrada. Bajo este escenario B1, los niveles piezométricos para el horizonte 2021 (abril de 2021, momento de aguas altas) se mantendrán entre 0,6-3,3 m inferiores (Figuras 9.3, 9.4 y 9.5) con respecto a los niveles medidos en mayo de 2008, mientras que el nivel piezométrico en los alrededores del manantial del Ossero (Figura 9.5) presentaría un descenso de 0,33 m. Durante la serie modelizada (2008-2021), el nivel piezométrico en esa zona descendería por debajo de la cota del manantial durante un total de 10 periodos de entre 3 y 12 meses de duración (Figura 9.5), permaneciendo seco un 47% del tiempo total, principalmente durante los meses de verano y otoño. Este escenario produciría una reducción en el almacenamiento del acuífero de 16,7 hm<sup>3</sup> (Tabla 9.2). Es evidente la repercusión que este escenario tendría sobre las lagunas de Ruidera.

El escenario A2 simula niveles piezométricos muy similares a los del escenario B1 de referencia (Figuras 9.3, 9.4 y 9.5). Tal y como se indica en la Tabla 9.1, el escenario A2 utiliza una serie climática intermedia, menos favorable que la producida en la última década, utilizada en el escenario B1 de referencia. Por este motivo, la situación hídrica del acuífero bajo este escenario A2 presentaría niveles muy similares a los obtenidos en la serie de referencia (B1), pese a reducirse a la mitad las extracciones de agua. El nivel piezométrico en las proximidades del manantial del Ossero y de la laguna Conceja se mantendría estable (0-0,14 m, PO-4 y PO-7, Figuras 9.3 y 9.5), mientras que los niveles aumentarían ligeramente en la zona SO (0,4-1,3 m, PO-8 y PO-9, Figuras 9.3 y 9.4) y disminuirían en la zona SE ( $\approx$  2 m, PO-14 y PO-16, Figura 9.5). Los periodos en los que el manantial del Ossero permanecería seco serían los mismos que los del escenario B1 (10 periodos también concentrados en los meses de verano y otoño) (Figura 9.5), por lo



que no vertería agua durante un 46% del tiempo total de simulación. Las pérdidas en el almacenamiento en el acuífero constituirían un valor de 20,4 hm<sup>3</sup> (Tabla 9.2), durante el periodo de simulación.

De forma general, los modelos de evolución climática se basan en un incremento de la temperatura y una disminución de la precipitación, por lo que la recarga media anual disminuiría en todos los casos, excepto para el modelo climático HadCM3 (+3,13%). Bajo estas condiciones, las reservas de agua de los acuíferos serán cada vez menores, disminuyendo progresivamente los niveles. Loáiciga *et al.* (2000) intuyen que el cambio climático producirá un fuerte impacto en los recursos hídricos de agua subterránea de un acuífero kárstico en Texas, aunque las extracciones por bombeo no se incrementen. Del mismo modo, Brouyere *et al.* (2004) encontraron que el cambio climático producirá una disminución en los niveles y las reservas de agua subterránea en el acuífero kárstico fracturado de Hesbaye en Bélgica, resultados similares a los deducidos por Yusoff *et al.* (2002) en un acuífero kárstico en Inglaterra. Dado que esta es la predicción climática para las próximas décadas, si no se produce una reforma en el sector agrícola, con una reducción de las superficies de cultivo de regadío y una diversificación de la economía rural, el funcionamiento del sistema en condiciones óptimas es poco probable. La reducción de las precipitaciones, especialmente en primavera y verano (momento de desarrollo de la planta en el que se requiere mayor demanda hídrica), provocará un incremento de las extracciones de agua, aumentando la presión sobre los recursos hídricos y deprimiendo aún más los niveles piezométricos. Los escenarios C1, C2 y C3 han sido diseñados bajo esta situación climática y socioeconómica. Son los escenarios menos favorables. En todos los casos, los niveles piezométricos se mantendrían por debajo de la serie de referencia (escenario B1) para el horizonte 2021.

El escenario C1, en el que se produciría un incremento de la mitad de las extracciones, es el menos desfavorable de los tres. Durante el periodo modelizado (2008-2021), se produciría un descenso de los niveles comprendido entre 2,8-4,8 m en las zonas de borde y de 6-6,8 m en las zonas centrales con respecto a la serie de referencia (Figuras 9.3, 9.4 y 9.5). Bajo este escenario, se sobrepasarían con frecuencia los niveles críticos de referencia en la mayoría de los puntos de observación. El manantial del Ossero permanecería seco durante un 83% del tiempo modelizado en periodos de 1 a 4 años y el nivel piezométrico medio se situaría unos 0,38 m por debajo de la cota del manantial

(Figura 9.5). Las reservas de agua almacenadas en el acuífero disminuirían 47,9 hm<sup>3</sup> (Tabla 9.2).

Si se compara este escenario (C1) con el A2, simulado bajo las mismas condiciones climáticas (escenario climático CGCM2, Tabla 9.1), la diferencia de niveles entre ambos se debería únicamente a las extracciones de agua. Los puntos PO-11 y PO-13 presentan una diferencia media de nivel entre ambos escenarios de 3-4,6 m en las zonas centrales, mientras que en las zonas de borde este descenso sería menos acusado (0,9-3,5 m). En las proximidades del manantial del Ossero, las extracciones de agua medias producirían un descenso de 0,33 m en los niveles piezométricos (Figura 9.5).

Los escenarios C2 y C3 son los más extremos de todos los modelizados. Simulan un incremento de las extracciones (C2, 10,2 hm<sup>3</sup> a<sup>-1</sup>; C3, 16,3 hm<sup>3</sup> a<sup>-1</sup>; Tabla 9.1), y una serie climática seca (C2, ECHAM4) y extrema (C3, -15% precipitación). En ambos casos, los niveles piezométricos en todos los puntos de observación se mantendrían por debajo de los niveles críticos de referencia (Figuras 9.3, 9.4 y 9.5). Se producirían descensos de 5-16 m para el escenario C2 y de 7,6-20 m para el escenario C3, localizándose los descensos más acusados en la zona SE del acuífero. Bajo estos escenarios, el nivel piezométrico en las zonas próximas al manantial del Ossero descendería 2,8 y 4,3 m, respectivamente, permaneciendo seco durante prácticamente todo el periodo modelizado (92,3 y 93,6 % del tiempo total). La variación en el almacenamiento sería de -93,9 hm<sup>3</sup> y -124,7 hm<sup>3</sup> respectivamente.

Todos estos escenarios revelan la fragilidad del sistema. La reducción de la mitad o del total de las extracciones en la zona (A1-A2) no garantiza el funcionamiento hídrico de las lagunas de Ruidera, si va acompañada de una serie climática más seca de la habitual. Incluso el B1, que reproduce el escenario climático y socioeconómico de la última década, predice el agotamiento del manantial del Ossero en un 47% de los casos. Los resultados son menos alentadores si se evoluciona hacia escenarios tipo C1, C2 o C3, en los que el manantial permanecería seco en un 83, 92,3 y 93,6 % de los casos.

Está claro que todos estos escenarios predicen, en mayor o menor medida, situaciones hídricas negativas, comprometiendo el funcionamiento del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera, por lo que, en el futuro, éstas permanecerán secas por periodos más

prolongados de tiempo. Dada la insostenibilidad del sistema, sería más que necesario el impulso hacia un cambio socioeconómico en la zona, en el cual la *opción cero*, eliminando las extracciones de agua, se hace cada vez más recomendable para la supervivencia de las lagunas de Ruidera.

#### **IX.4. ESCENARIOS DE LA CONTAMINACIÓN POR NITRATO**

Tal y como se ha mencionado en la introducción del presente capítulo, el cambio climático es una de las principales presiones que afectan a los recursos hídricos, pero no solamente en cuanto a la cantidad del recurso, sino también en su calidad química. Esto es especialmente importante en los ecosistemas agrícolas, en los que las variaciones en la precipitación y temperatura provocarán cambios en el ciclo del cultivo, alterando los momentos de siembra y recogida de la cosecha (OECC, 2006). Inevitablemente, esto también producirá cambios en los ciclos de fertilización y, por ende, en el ciclo del nitrógeno, modificando las tasas y procesos de transformación del mismo. Será necesaria la implementación de una política urgente de adaptación ante estos cambios. El aumento de la temperatura favorece un rápido desarrollo de la planta, pero disminuye su absorción de nutrientes. Además, el incremento en las concentraciones de CO<sub>2</sub> aumenta la capacidad fotosintética de las plantas, pero inhibe la asimilación de nitrato (Bloom *et al.*, 2010). Sin embargo, facilita la fijación de nitrógeno en el suelo de las leguminosas, aumentando el riesgo potencial de lixiviación del mismo (Miyagi *et al.*, 2007). La disminución de las precipitaciones, en primavera y verano, provocará un aumento en la necesidad de riego de los cultivos, adelantándose la época de siembra o prevaleciendo el cultivo de plantas con ciclo corto (Dominguez *et al.*, 2009). Esto producirá un incremento de un 289% en las tasas de lixiviación de nitrógeno en otoño (Patil *et al.*, 2010), debido a que el suelo permanecerá yermo durante periodos de tiempo mucho mas prolongados. Olesen *et al.* (2007) estimaron la lixiviación de nitrato, a partir de unas tasas óptimas de fertilización, para el horizonte 2071-2100 utilizando nueve modelos climáticos regionales (RCM) con un escenario de emisiones A2. En el norte de Europa, predomina la disminución en las tasas de lixiviación de nitrato, mientras que en el sur se observa mayor variabilidad. En España, la reducción de la lixiviación por nitrato es extensible a la mitad norte peninsular, mientras que en las cuencas del Ebro, del Guadalquivir y en el tramo final de la cuenca del Guadiana

(Portugal) aumentará la lixiviación por nitrato. En el resto de España, la situación es imprecisa y dependerá de las condiciones locales del suelo, de las condiciones climáticas y de los balances de agua y de nitrógeno en el suelo.

Además, las limitaciones técnicas y estructurales del modelo de transporte de masas desarrollado en el presente trabajo añaden incertidumbre a los resultados. La lixiviación del nitrógeno ha sido estimada mediante el método del ensayo y error, ajustando las tasas de lixiviación de nitrógeno a las concentraciones de nitrato observadas en los puntos de control. Esta técnica permite mejorar el conocimiento sobre el origen, transporte y destino del nitrato, en relación con la heterogeneidad del acuífero, e incluso estimar las tasas y coeficientes de lixiviación de nitrato durante el periodo de calibración (Capítulo VIII, Apartado VIII.3), pero su utilización como herramienta predictiva es limitada.

Las incertidumbres relacionadas con las políticas de adaptación del sector agrícola frente al cambio climático y las inherentes al propio modelo de transporte de masas, hacen realmente complicado el diseño de futuros escenarios relacionados con la contaminación por nitrato. Para intentar modelizarlos, el número de elementos, factores y parámetros, tanto físicoquímicos con biogeoquímicos, que habría que tener en cuenta son muy elevados y el modelo de transporte de masas desarrollado no es capaz de modelizarlos. Se deberían realizar numerosas asunciones, que implicarían un amplio rango de error y un grado de incertidumbre elevado, lo que restaría credibilidad a los resultados.

En futuras investigaciones, sería necesario realizar un balance de masas de nitrógeno en la zona no saturada. Para ello, habría que incluir los procesos en los que el nitrógeno se ve involucrado en el suelo (absorción, adsorción, mineralización, nitrificación, desnitrificación, etc.), utilizando datos espacialmente distribuidos, bajo diferentes tipos de cultivo y utilizando un modelo cuantitativo (Capítulo III, Apartado III.2.1).



---

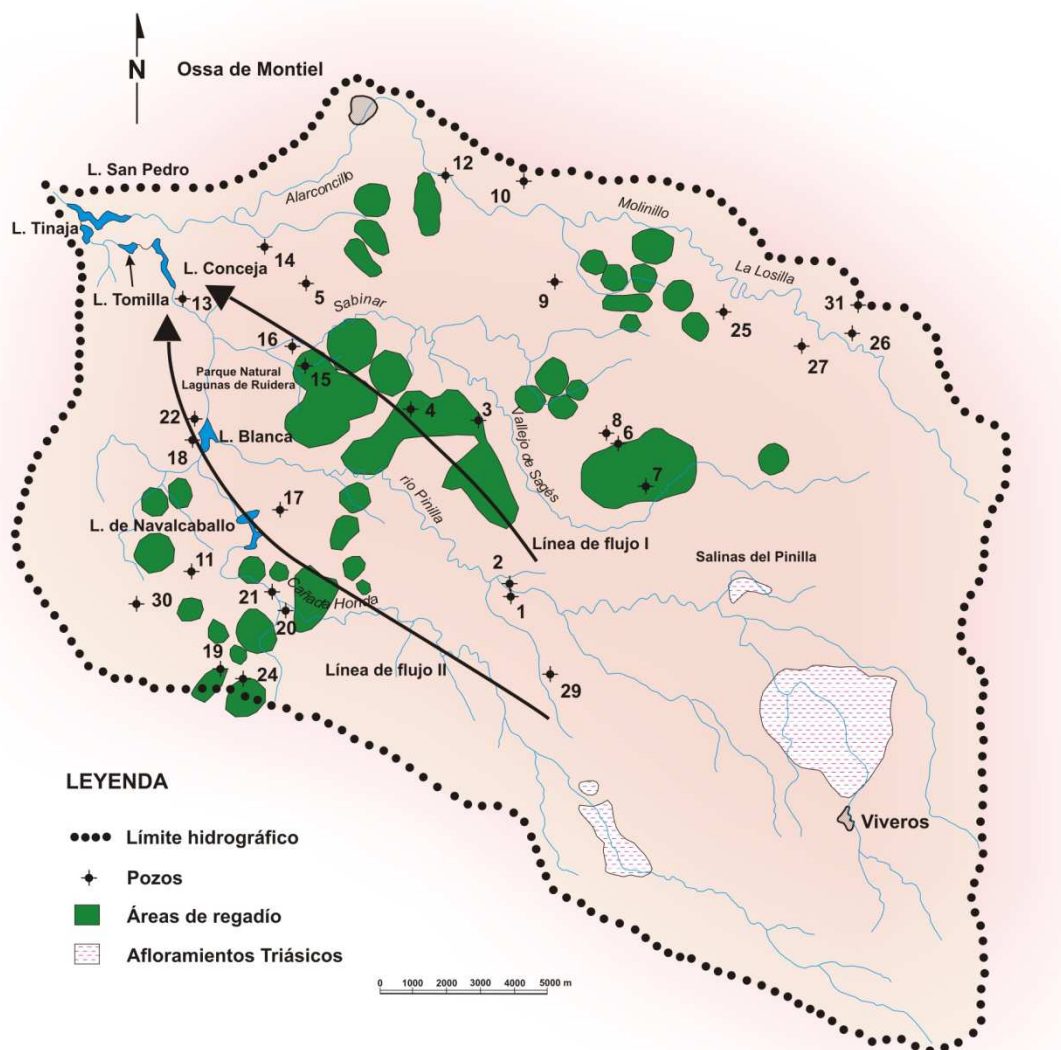
## **X. ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN POR NITRATO Y TASAS DE DESNITRIFICACIÓN EN EL AGUA SUBTERRÁNEA**

---



## X. ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN POR NITRATO Y TASAS DE DESNITRIFICACIÓN EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

Uno de los objetivos fundamentales dentro de esta Tesis Doctoral es determinar el origen de la contaminación por nitrato de las aguas subterráneas del acuífero de Campo de Montiel, el cual es abordado en este capítulo. Asimismo, se identifica y cuantifica el proceso de desnitrificación, que constituye otro pilar importante dentro de este trabajo. Para ambos objetivos, se realizaron tres campañas de muestreo; una en época de presiembra (finales de noviembre de 2007); otra durante la época de siembra (principios de abril de 2008); y la tercera durante la recogida de la cosecha (principios de julio de 2009). La ubicación de los puntos de muestreo se observa en la Figura 10.1.



*Figura 10.1. Zona de estudio, ubicación de los puntos de muestreo y áreas de regadío en la subcuenca.*



## X.1. CONTAMINACIÓN POR FERTILIZANTES AGRÍCOLAS

### X.1.1. Análisis de elementos mayoritarios

Las muestras de agua subterránea recogidas en las tres campañas se han representado en un diagrama de Piper (Figura 10.2), con el fin de identificar los grupos hidroquímicos predominantes:  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$  (Grupo I);  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{SO}_4^{2-}$  (Grupo II);  $\text{SO}_4^{2-}$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}^+$ - $\text{Cl}^-$  y  $\text{Cl}^-$ - $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{SO}_4^{2-}$  (Grupo III), consistentes con los reflejados en el análisis hidroquímico efectuado en el Capítulo VII, Apartado VII.1 a partir de las series de datos de las redes de control del IGME y de la CHG. Las muestras de agua pertenecientes al Grupo I se relacionan con procesos de disolución de las rocas carbonáticas presentes en la zona de estudio. El componente sulfatado del Grupo II procede de la disolución de rocas evaporíticas (facies Keuper) triásicas que forman el basamento impermeable del acuífero de Campo de Montiel y que se encuentran cerca de la superficie o incluso afloran en el sureste de la zona de estudio. La elevada concentración de  $\text{Cl}^-$ - $\text{Na}^+$  del Grupo III se debe a la disolución de capas específicas de halita dentro de la secuencia evaporítica de facies Keuper.

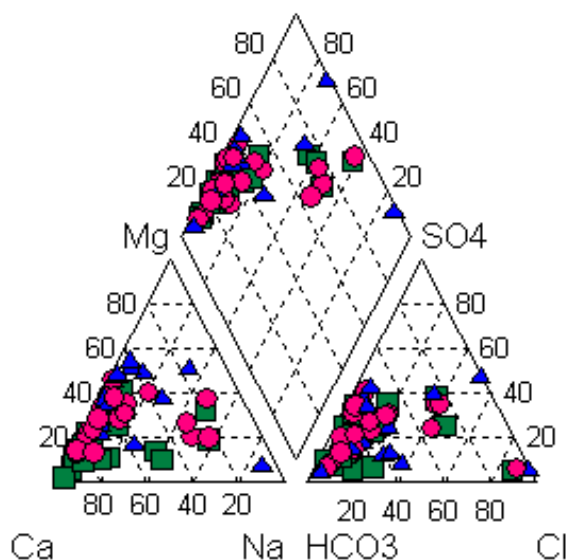


Figura 10.2. Diagrama de Piper mostrando la composición química de las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel recogidas en las tres campañas de muestreo (■ presiembra; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).

Las aguas subterráneas del acuífero del Campo de Montiel presentan concentraciones elevadas de  $\text{NO}_3^-$ , especie química del nitrógeno dominante, con valores máximos comprendidos entre 91 y 121  $\text{mg l}^{-1}$  (Tabla 10.1). Las máximas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  se encontraron en los puntos 3, 4, 6, 7, 15 y 16, localizados sobre campos agrícolas (Figura 10.1), lo que hace suponer que los fertilizantes podrían ser la principal fuente de contaminación de nitratos. Los puntos 5, 8, 9 y 25, localizados en áreas forestales, presentan las concentraciones más bajas de  $\text{NO}_3^-$  (menores de 10  $\text{mg l}^{-1}$ ) en las épocas de siembra y de recogida de la cosecha. En este caso, otra fuente potencial de  $\text{NO}_3^-$  podría ser el nitrógeno de la materia orgánica del suelo, aunque el contenido en materia orgánica de estos suelos es bajo (1,4-3,1, Álvarez-Cobelas et al., 2007), si bien en menor medida que los fertilizantes. Estos últimos puntos presentan concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  más elevadas en la época de presiembra, lo que se explicaría porque las lluvias otoñales reactivan el flujo turbulento del agua subterránea en los conductos y fracturas del acuífero kárstico del Campo de Montiel, llevando hacia dichos puntos en pocos días nitratos procedentes de otras partes del acuífero. Además, se han detectado elevadas concentraciones de  $\text{NH}_4^+$  en los puntos 5 y 18, probablemente debido a una degradación incompleta de la materia orgánica.

En la Tabla 10.2 se muestran los valores medios, máximos, mínimos y la desviación estándar de las variables analizadas para las tres campañas de muestreo. Durante la fase de presiembra, se detectaron las concentraciones más elevadas de  $\text{NO}_3^-$  (valor medio  $63,95 \pm 18,97 \text{ mg l}^{-1}$ ), mientras que en las fases de siembra y recogida de la cosecha se observó una disminución gradual en su concentración. Los mapas de isoascensos-isodescensos de  $\text{NO}_3^-$  (Figura 10.3a) y  $\text{K}^+$  (Figura 10.3b) entre las campañas de presiembra y siembra muestran que la disminución de ambos elementos en ésta última campaña se produce principalmente en las zonas agrícolas, mientras que su aumento se produce en las zonas situadas al NO. Esto es debido a su exportación aguas abajo a través del flujo de agua subterránea, confirmando que la fuente de la contaminación por nitratos es la agricultura. Esta misma tendencia se observa en otros elementos analizados como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , mientras que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  mostraron un aumento en su concentración.

Fecha	Muestra	pH	T (°C)	C.E. (μS/cm)	OD (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	COD (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	δ <sup>15</sup> N (‰)NO <sub>3</sub>	δ <sup>18</sup> O (‰)NO <sub>3</sub>
Nov. 2007	1	6,96		1594		268	227,91	304	65,57	0,08	2,45	0,000	140	10	163	27	4,43	5,42
Nov. 2007	2	7,19		1631	0,66	275	245,60	296	62,98	0,07	2,39	0,000	165	12	166	20	4,74	4,06
Nov. 2007	3	7,16		666		287	23,43	38	82,03	0,26	2,44	0,000	13	5	115	8	4,64	6,36
Nov. 2007	4	6,81		637	2,60	268	17,75	30	90,32	0,08	2,47	0,003	8	1	114	15	4,26	5,04
Nov. 2007	5	7,84		581		98	99,40	70	41,38	1,67	2,62	0,000	69	7	22	23	6,55	
Nov. 2007	6	7,16		619		226	20,59	80	69,44	0,07	2,49	0,001	9	1	104	12	3,60	4,97
Nov. 2007	7	7,69		516		189	14,91	44	69,54	0,09	2,87	0,001	8	1	86	16	3,27	5,58
Nov. 2007	8	6,98		3970		232	1171,5	113	44,46	0,38	3,53	0,012	540	5	196	94	6,44	
Nov. 2007	9	6,62		779		410	11,36	40	61,55	0,17	2,77	0,005	8	2	142	17	5,68	7,84
Nov. 2007	10	7,16		557		293	16,33	19	50,26	0,12	2,33	0,013	6	1	104	14	3,54	4,72
Nov. 2007	11	6,67		883		372	13,49	159	55,52	0,07	2,27	0,065	8	1	166	8	3,77	4,39
Nov. 2007	12	6,61	15,10	681	6,12	378	48,99	21	55,58	0,10	2,61	0,009	6	1	123	22	3,56	4,25
Nov. 2007	13	6,96	14,60	798	5,80	293	49,70	87	60,54	0,07	2,44	0,000	32	2	114	29	4,66	5,39
Nov. 2007	14	7,39	14,60	642	6,84	293	29,11	60	63,40	0,09	3,13	0,047	8	1	112	20	3,97	4,52
Nov. 2007	15	6,96	14,90	803	6,85	311	26,98	45	120,82	0,14	2,50	0,001	9	3	139	16	3,70	4,51
Nov. 2007	16	6,90	14,70	799	3,75	354	30,53	50	93,46	0,10	2,30	0,006	8	2	138	12	3,75	4,52
Nov. 2007	17	7,06	15,10	675	6,43	299	65,32	22	61,96	0,43	2,57	0,000	19	4	90	48	3,38	4,44
Nov. 2007	18	7,00	15,50	889	1,32	317	64,61	113	50,51	0,07	3,22	0,015	39	4	136	13	4,30	4,24
Nov. 2007	19	6,78		849		355	12,78	107	61,56	0,10	2,42	0,134	6	1	166	2	3,63	4,94
Nov. 2007	20	7,09	14,50	621	4,68	256	10,65	95	41,70	0,14	2,70	0,014	4	1	118	13	5,48	3,95
Nov. 2007	21	6,97	14,20	677	2,87	287	12,07	106	43,00	0,10	2,29	0,037	6	1	134	11	4,52	4,89
Nov. 2007	22	6,96	15,30	896	0,47	293	62,48	110	61,23	0,13	2,36	0,002	35	2	147	12	4,00	5,43
Abr. 2008	1	6,86		1626		275	233,59	287	66,01	0,08	3,23	0,044	200	10	107	43	4,14	5,13
Abr. 2008	2	7,02		1703		268	251,34	300	60,54	0,08	2,82	0,021	190	11	112	60	3,78	4,65
Abr. 2008	3	7,18		666		281	29,82	44	68,40	0,15	3,37	0,009	18	3	114	12	6,78	8,16
Abr. 2008	4	7,07	15,50	636	0,47	281	17,04	36	86,73	0,10	3,29	0,006	8	1	107	21	5,26	9,23
Abr. 2008	5	7,31		571		122	87,33	68	0,43	1,70	3,19	0,015	63	5	18	26		
Abr. 2008	7	7,14		580		226	19,17	54	71,42	0,10	2,53	0,002	11	1	75	31	2,86	7,99
Abr. 2008	8	7,03		3690		153	1292,2	118	9,85	0,08	3,45	0,009	530	4	187	97		

Tabla 10.1. Concentraciones de los constituyentes químicos analizados en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel.

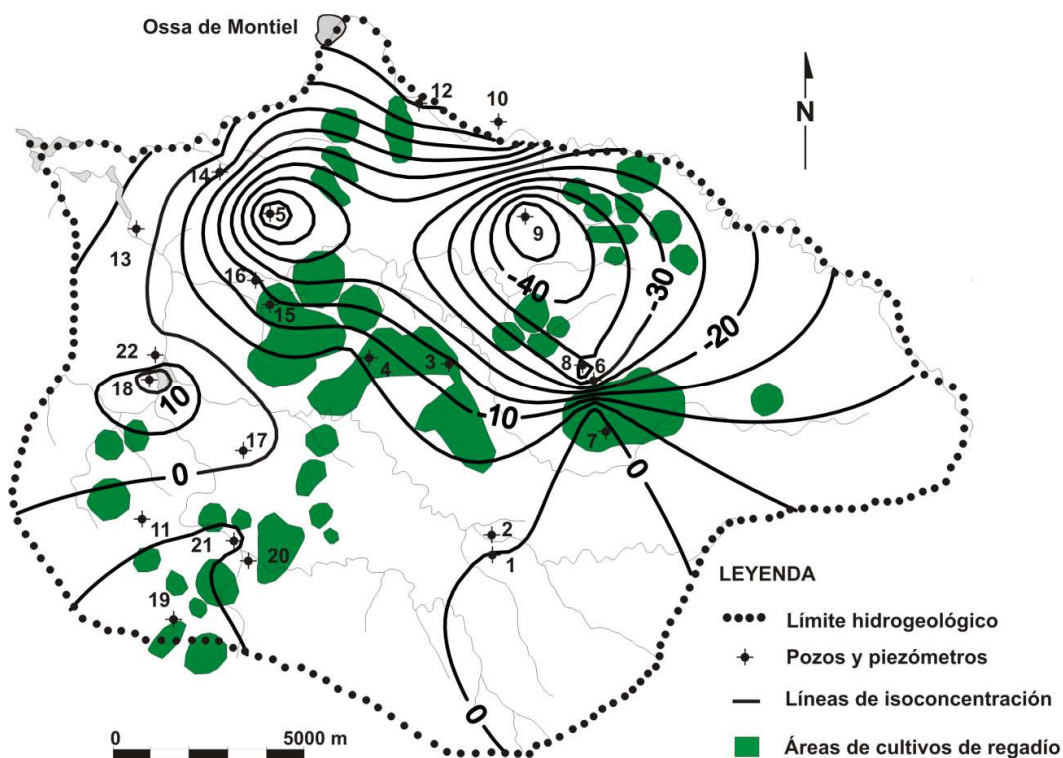
Fecha	Muestra	pH	T (°C)	C.E. (μS/cm)	O.D. (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	COD (mg/l)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)	K <sup>+</sup> (mg/l)	Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	Mg <sup>2+</sup> (mg/l)	δ <sup>15</sup> N (‰)NO <sub>3</sub>	δ <sup>18</sup> O (‰)NO <sub>3</sub>
Abr. 2008	9	6,57		832		336	44,73	119	10,09	0,13	3,03	0,060	10	2	134	34	7,96	7,8
Abr. 2008	10	7,22		563		293	12,07	23	54,59	0,08	2,80	0,026	6	1	74	30	3,78	7,33
Abr. 2008	11	6,68		876		293	15,62	172	52,00	0,09	2,89	0,015	8	1	138	25	6,28	11,37
Abr. 2008	12	6,71	15,50	690	5,26	390	14,20	22	61,69	0,07	2,39	0,017	6	1	106	34	2,58	6,51
Abr. 2008	13	6,75	15,10	756	5,95	293	44,73	86	63,06	0,09	2,76	0,025	29	2	96	40	3,32	7,3
Abr. 2008	14	6,98	15,40	589	6,10	268	14,20	37	62,61	0,09	2,60	0,008	8	1	78	30	3,49	7,44
Abr. 2008	15	6,82	15,10	754	6,17	311	26,98	47	106,35	0,09	2,64	0,002	9	1	96	40	4,09	8,34
Abr. 2008	16	6,55	14,90	796	6,39	336	30,53	62	80,48	0,07	2,80	0,012	8	1	141	19	4,11	24,17
Abr. 2008	17	6,75	15,60	655	7,94	284	29,82	51	62,45	0,09	3,31	0,008	24	2	88	26	3,19	5,24
Abr. 2008	18	7,08	15,30	654	4,42	183	44,02	89	62,02	0,09	3,59	0,027	35	9	59	37	3,94	7,44
Abr. 2008	19	6,71		832		384	13,49	80	52,70	0,08	3,32	0,005	7	5	152	14	4,43	6,7
Abr. 2008	20	7,17	14,50	674	3,63	302	12,78	113	39,24	0,09	3,13	0,113	4	1	83	45	8,9	6,96
Abr. 2008	21	6,75	14,10	706	4,63	299	11,36	129	36,43	0,07	3,22	0,009	4	1	134	14	6,22	21,29
Abr. 2008	22	6,62	15,50	886	0,64	287	63,19	132	62,12	0,12	2,86	0,010	34	2	110	38	4,55	7,62
Jul. 2009	3	7,17	15,10	601	0,40	134	17,75	26	73,72	0,00	2,59	0,015	8	1	61	14	4,14	
Jul. 2009	4	6,89	15,00	653	1,50	159	15,62	25	80,48	0,00	2,54	0,785	8	1	69	18	3,74	6,28
Jul. 2009	5	7,80	15,80	459	1,20	55	44,73	66	2,18	1,45	2,64	0,007	30	5	13	24		
Jul. 2009	8	6,83	15,40	9070	0,60	92	3124,0	202	0,64	0,11	2,72	0,389	1860	6	120	76		
Jul. 2009	17	6,90	15,20	845	1,20	201	52,54	71	72,97	0,00	2,67	0,060	23	2	51	41	3,06	5,96
Jul. 2009	18	7,15	14,90	3970	1,10	37	923,00	1112	58,57	1,29	2,49	0,756	350	23	373	244	3,73	7,59
Jul. 2009	20	6,77	15,30	733	1,40	195	11,36	85	31,58	0,09	2,66	0,787	4	1	62	32	3,77	6,12
Jul. 2009	21	6,85	15,20	743	1,40	177	10,65	91	38,92	0,00	2,41	0,082	5	1	58	33	4,34	6,22
Jul. 2009	24	7,00	14,80	867	0,70	207	19,88	95	79,13	0,00	2,67	0,203	18	4	114	21	7,31	9,52
Jul. 2009	25	7,61	14,40	300	0,80	146	3,55	5	1,45	0,00	3,02	0,043	3	13	34	13		
Jul. 2009	26	7,10	15,50	661	1,10	171	19,17	31	71,49	0,08	2,49	0,573	10	4	45	33	5,3	5,88
Jul. 2009	27	7,23	14,50	702	0,40	122	31,95	17	91,30	0,00	2,48	0,030	7	0	59	20		
Jul. 2009	29	7,09	15,70	611	1,50	104	7,81	67	91,91	0,00	2,58	0,099	4	1	48	28	2,86	3,5
Jul. 2009	30	7,46	14,90	695	1,10	153	46,15	25	63,34	0,00	2,64	0,635	9	2	46	38	4,34	4,64
Jul. 2009	31	7,33	15,90	397	1,00	104	5,68	12	59,83	0,00	2,53	0,340	25	1	46	8		

Tabla 10.1. (continuación). Concentraciones de los constituyentes químicos analizados en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel.

	Presiembra					Siembra					Recogida d ela cosecha				
	N	Media	Min.	Max.	Des. Std.	N	Media	Min.	Max.	Des. Std.	N	Media	Min.	Max.	Des. Std.
<b>pH</b>	22	7,04	6,61	7,84	0,30	21	6,90	6,55	7,31	0,23	15	7,15	6,77	7,80	0,30
<b>T</b>	10	14,85	14,20	15,50	0,40	11	15,14	14,10	15,60	0,47	15	15,17	14,40	15,90	0,44
<b>C.E.</b>	22	944	516	3970	734	21	940	563	3690	699	15	1420	300	9070	2289
<b>O.D.</b>	12	4,03	0,47	6,85	2,42	11	4,69	0,47	7,94	2,34	15	1,03	0,40	1,50	0,37
<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	22	289	98	410	67	21	279	122	390	65	15	137	37	207	52
<b>Cl<sup>-</sup></b>	22	103,43	10,65	1171,5	247,02	21	109,91	11,36	1292,2	278,99	15	288,92	3,55	3124,0	818,04
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	22	91	19	304	77	21	99	22	300	76	15	129	5	1112	277
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	22	63,95	41,38	120,82	18,97	21	55,68	0,43	106,35	25,35	15	54,50	0,64	91,91	32,05
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	22	0,21	0,07	1,67	0,34	21	0,17	0,07	1,70	0,35	15	0,20	0,00	1,45	0,48
<b>COD</b>	22	2,60	2,27	3,53	0,33	21	3,11	2,39	5,37	0,61	15	2,61	2,41	3,02	0,14
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	22	0,017	0,000	0,134	0,031	21	0,021	0,001	0,113	0,025	15	0,320	0,007	0,787	0,308
<b>Na<sup>+</sup></b>	22	52	4	540	117	21	58	4	530	122	15	157	3	1860	479
<b>K<sup>+</sup></b>	22	3	1	12	3	21	3	1	11	3	15	4	0	23	6
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	22	127	22	196	36	21	105	18	187	36	15	80	13	373	85
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	22	20	2	94	19	21	34	12	97	19	15	43	8	244	58

**Tabla 10.2.** Características estadísticas principales de las muestras de agua subterránea de las tres campañas de muestreo en el acuífero del Campo de Montiel. Valores en mg l<sup>-1</sup>, excepto el pH (sin unidades), temperatura (°C) y conductividad eléctrica (µS cm<sup>-1</sup>).

a)



b)

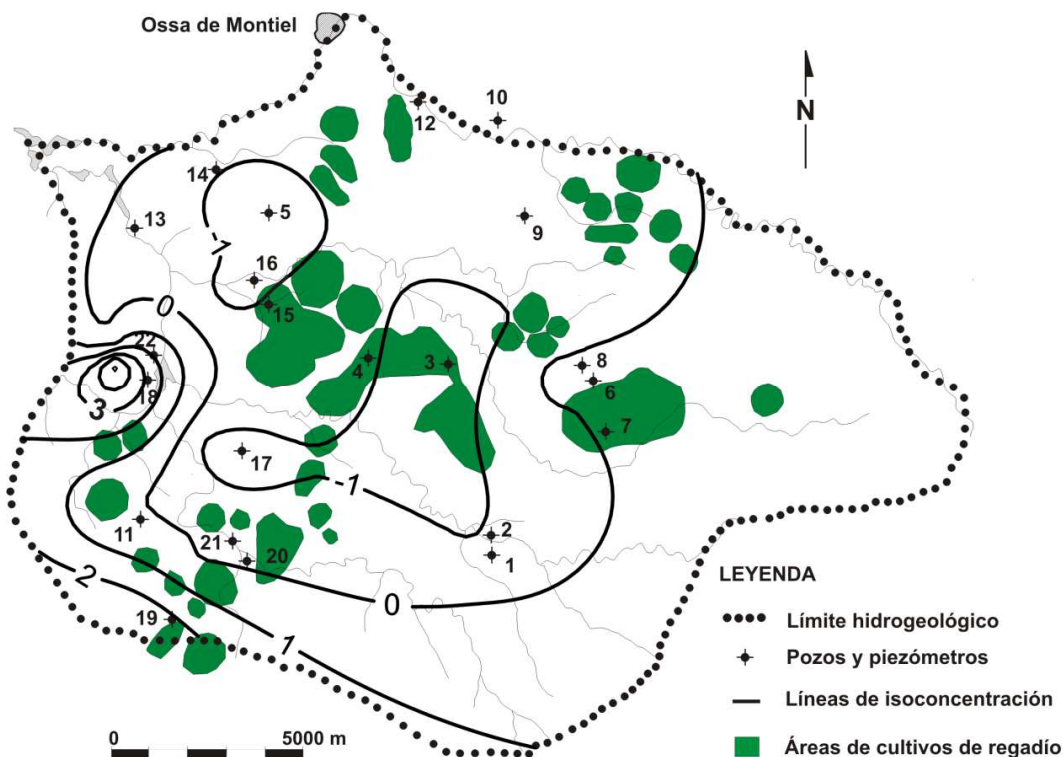


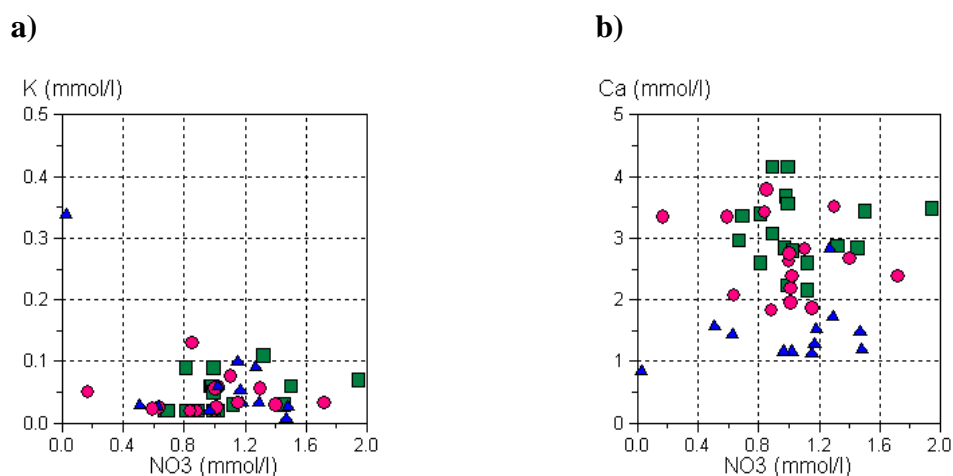
Figura 10.3. Mapas de isovariaciones de las concentraciones de a)  $\text{NO}_3^-$  y b)  $\text{K}^+$  entre las campañas de siembra (abril de 2008) y presiembra (noviembre de 2007) en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel. Valores en  $\text{mg l}^{-1}$ . Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el número de la muestra.

En cuanto a la concentración de COD, fue ligeramente superior a los valores esperados de forma natural en las aguas subterráneas, comúnmente inferiores a  $2 \text{ mg l}^{-1}$  (Drever, 1997). Las máximas concentraciones de COD se encontraron en la época de siembra ( $3,11 \pm 0,61 \text{ mg l}^{-1}$ ), mientras que el  $\text{K}^+$  y el  $\text{PO}_4^{3-}$  mostraron las máximas concentraciones en la época de recogida de la cosecha. En las áreas agrícolas, la concentración de nutrientes de los flujos de recarga está controlada principalmente por el ciclo agrícola. La lixiviación de COD se produce principalmente en la época de siembra, dado que las lluvias primaverales disuelven los fertilizantes orgánicos, como la urea, añadidos a los cultivos y el nitrógeno es absorbido preferencialmente. Por tanto, se observa una concentración de COD ligeramente superior en el agua subterránea en esta estación, debido a que la urea es el fertilizante con las mayores concentraciones de carbono orgánico total de los usados en España (Vitória *et al.*, 2004).

Los fertilizantes nítricos son aplicados en la época de crecimiento de la planta (mayo-junio) y también son absorbidos casi en su totalidad por las plantas. Los fertilizantes compuestos por una mezcla de nitrógeno, fosfato y potasio (NPK) son aplicados en fertirrigación en la época de riego (junio, julio y agosto), por lo que esto explicaría las elevadas concentraciones medias de  $\text{K}^+$  ( $4 \pm 6 \text{ mg l}^{-1}$ ) y  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $0,320 \pm 0,308 \text{ mg l}^{-1}$ ) (asimilados en menor medida por las plantas) encontradas en la época de recogida de la cosecha. Después de la recogida de la cosecha, el suelo se encuentra yermo, sin cobertera vegetal, por lo que las primeras lluvias otoñales disuelven el exceso de fertilizantes que permanecen en el terreno y se produce su lixiviación masiva hacia capas más profundas (Capítulo VIII, Apartado VIII.3.2), causando las elevadas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  encontradas en la época de presiembra. Además, las elevadas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y de  $\text{HCO}_3^-$  en la época de presiembra indicarían procesos de lixiviación de minerales carbonáticos disueltos, ya que la respiración de las raíces durante la época de crecimiento de la planta aumenta la presión parcial de  $\text{CO}_2$  del suelo. Las menores concentraciones de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  observadas también en esta época se deben a procesos de dilución del agua subterránea, más antigua y concentrada, con agua meteórica joven y con baja concentración de solutos.

El análisis factorial realizado en el Capítulo VII, Apartado VII.3 demostró que el  $\text{NO}_3^-$ , el  $\text{K}^+$  y el  $\text{Ca}^{2+}$  explicaban el 13% de la varianza total (factor 3), iones relacionados con la contaminación por fertilizantes sintéticos. Sin embargo, en las Figuras 10.4a y b no se

observa una clara correlación positiva que indicara la relación de los iones  $K^+$  y  $Ca^{2+}$  con los fertilizantes agrícolas en las muestras de agua subterránea recogidas durante estas tres campañas. *A priori*, estos resultados tendrían su base en que la serie de datos analizada aquí se refiere exclusivamente a un año (un ciclo agrícola), serie mucho más corta que la utilizada para el análisis realizado en el Capítulo VII. Además, los procesos de lixiviación del  $K^+$  y el  $NO_3^-$  difieren en el tiempo. En lo referente al  $Ca^{2+}$ , la existencia de otras fuentes de  $Ca^{2+}$  en las aguas subterráneas (disolución de yesos), explicaría el bajo grado de correlación con respecto al  $NO_3^-$ .



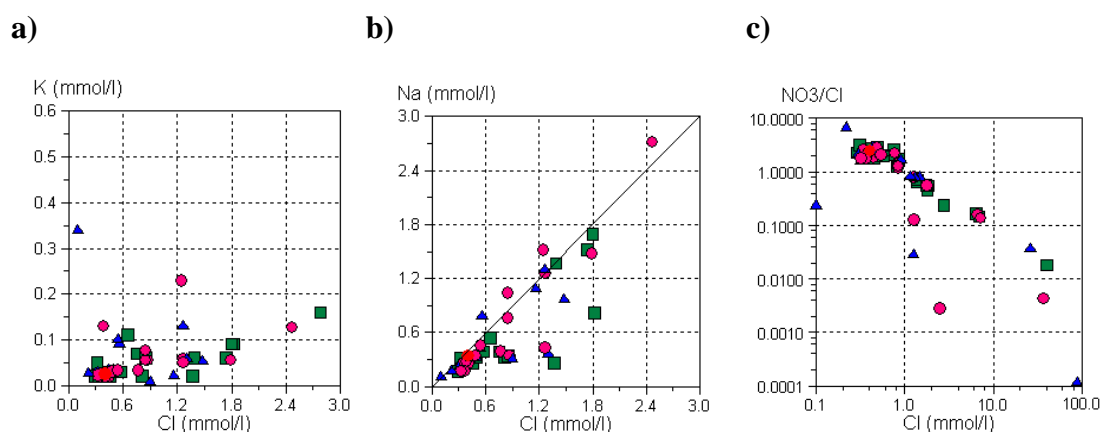
**Figura 10.4. Relación molar entre: a)  $K^+$  disuelto versus  $NO_3^-$ , b)  $Ca^{2+}$  disuelto versus  $NO_3^-$ , en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel para las tres campañas de muestreo (■ *presiembra*; ● *siembra*; ▲ *recogida de la cosecha*).**

De acuerdo con los análisis previos, la presencia de  $K^+$  en el agua subterránea estaría relacionada con el uso de fertilizantes sintéticos (NPK) en áreas agrícolas, aplicados en fertirrigación como KCl. Sin embargo, tampoco se observa una clara correlación positiva entre los iones  $K^+$  y  $Cl^-$  (Figura 10.5a), dado que el elevado coeficiente de determinación ( $R^2=0,97$ ) entre el  $Cl^-$  y el  $Na^+$  (Figura 10.5b) sugiere que la presencia de  $Cl^-$  en el agua subterránea está parcialmente ligada a procesos de disolución de halita ( $NaCl$ ) de las facies Keuper.

La Figura 10.5c muestra que no hay una variación significativa en la relación  $NO_3:Cl$  entre diferentes estaciones del año. La concentración de  $Cl^-$  disminuye, mientras que la relación  $NO_3:Cl$  aumenta, lo cual es indicativo de entradas de nitrato de origen agrícola.



Sin embargo, los puntos 1, 2, 8 y 18 (Figura 10.1) presentan concentraciones elevadas de  $\text{Cl}^-$ , en tanto que la relación  $\text{NO}_3^-:\text{Cl}^-$  es relativamente baja, indicando que estos puntos podrían estar afectados por contaminación procedente de aguas residuales o fosas sépticas. En este caso, la tendencia es consistente con procesos de disolución de halita presente en las facies Keuper evaporíticas (Capítulo VII, Apartado VII.1), dada la composición  $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Cl}^-$  de estas muestras.



**Figura 10.5.** Relación molar entre: a)  $\text{K}^+$  versus  $\text{Cl}^-$ ; b)  $\text{Na}^+$  versus  $\text{Cl}^-$  ( $R^2=0,97$ ); y c)  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  versus  $\text{Cl}^-$ , en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel para las tres campañas de muestreo (■ *presiembra*; ● *siembra*; ▲ *recogida de la cosecha*).

### X.1.2. Análisis de los isótopos estables del nitrato

El origen del nitrato puede conocerse a partir de la relación isotópica del  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato, ya que esta relación varía en función de cada fuente contaminante, tal y como se explica en el Capítulo II, Apartado II.3.2. En la Tabla 10.3 se muestran los valores isotópicos medios del  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato de las tres campañas.

El test de Kruskal-Wallis efectuado para los valores del  $\delta^{15}\text{N}$  no muestra diferencias estadísticamente significativas entre las tres campañas ( $p > 0,05$ ). Con respecto a la composición isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$ , los valores medios más elevados se obtuvieron en las muestras recogidas en las estaciones de siembra y recogida de la cosecha, con diferencias estadísticamente significativas, comparadas con los valores obtenidos en la época de *presiembra* (test de Kruskal-Wallis,  $p < 0,05$ ).

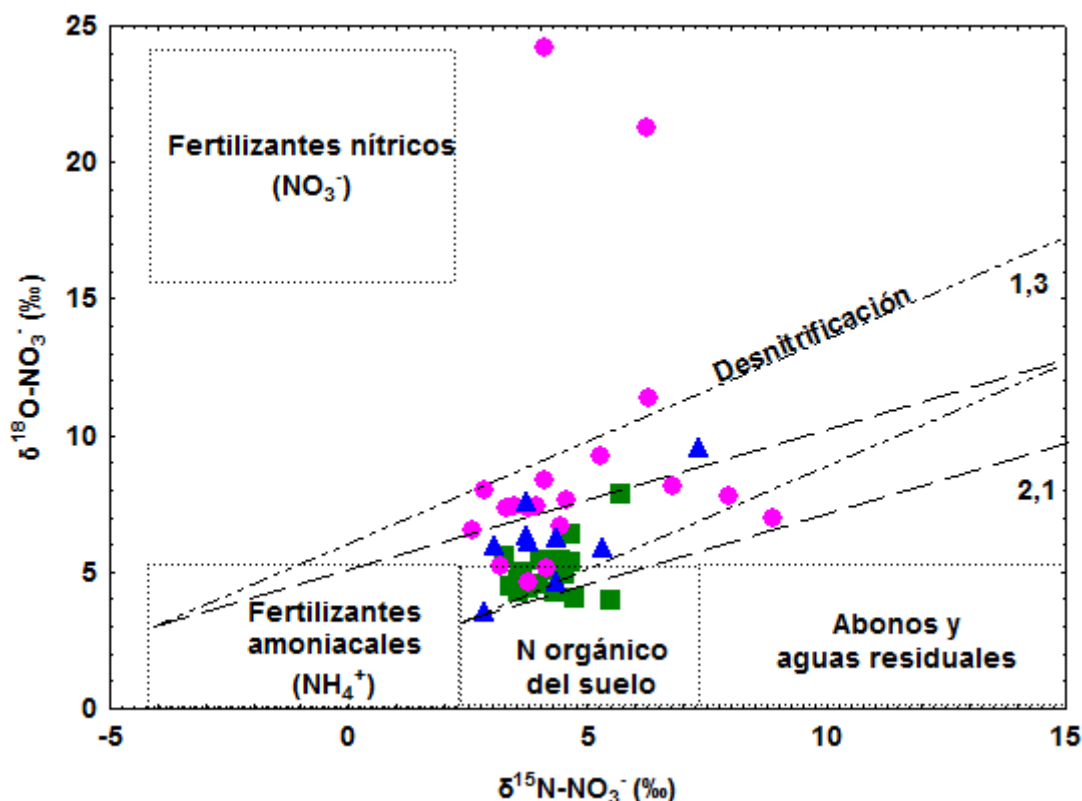
	Temporada	N	Media	Des. Std.
$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})_{\text{NO}_3}$	Presiembra	22	4,35	0,94
	Siembra	19	4,71	1,74
	Recogida cosecha	10	4,25	1,27
$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})_{\text{NO}_3}$	Presiembra	20	4,97	0,90
	Siembra	19	8,98	5,09
	Recogida cosecha	9	6,19	1,69

*Tabla 10.3. Valores isotópicos medios y desviación estándar del  $\delta^{15}\text{N}$  y el  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato de las muestras de agua subterránea de las tres campañas en el acuífero del Campo de Montiel (N indica el número de muestras).*

Las relaciones isotópicas entre el  $\delta^{15}\text{N}$  y el  $\delta^{18}\text{O}$  del  $\text{NO}_3^-$  en las muestras de agua subterránea de las tres campañas se muestran en la Figura 10.6, donde se indican también los campos de las relaciones isotópicas que presentarían las posibles fuentes del nitrato, obtenidas de Mengis *et al.* (2001). Dado que las composiciones isotópicas del  $\delta^{15}\text{N}$  de las muestras del Campo de Montiel se encuentran comprendidas entre los valores de +2.6‰ y +8‰, estos resultados indicarían que el nitrato del agua subterránea procede, en su mayor parte, del nitrógeno de la materia orgánica del suelo.

Los datos publicados en diferentes estudios muestran que el agua subterránea presenta concentraciones de nitrato inferiores a  $10 \text{ mg l}^{-1}$  cuando la procedencia del nitrato es de origen natural, como el nitrógeno orgánico del suelo, el generado por deposición atmosférica o el procedente de la meteorización de rocas que contengan nitrógeno (McMahon & Böhlke, 2006). Además, según se ha podido ver en el apartado anterior, los puntos 5, 8, 9 y 25, localizados bajo áreas forestales que no muestran entradas de nitrato de origen agrícola, presentan concentraciones de nitrato por debajo de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  en las épocas de siembra y recogida de la cosecha. Lamentablemente, debido a la concentración tan baja de  $\text{NO}_3^-$  no pudo analizarse su composición isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$ . Estos mismos puntos (5, 8 y 9) presentan concentraciones más elevadas de  $\text{NO}_3^-$  en la época de presiembra, debido a que las lluvias otoñales contribuyen a la reactivación del flujo turbulento en canales y galerías, recibiendo entradas de nitrato, en este caso de origen agrícola, de otras partes del acuífero más alejadas. El punto 9 presenta valores isotópicos de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  elevados (fuera del campo al que pertenecería el  $\text{NO}_3^-$

procedente de nitrógeno orgánico del suelo). En el caso del punto 5 (debido a un error técnico) y el punto 8 (por presentar una concentración elevada de  $\text{Cl}^-$  imposible de eliminar por columnas de intercambio iónico) no disponemos de datos de  $\delta^{18}\text{O}$  del  $\text{NO}_3^-$ , por lo que tampoco aparecen reflejados en la Figura 10.6.



**Figura 10.6.**  $\delta^{15}\text{N}$  versus  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato para las muestras de agua subterránea de las tres campañas de muestreo, indicando las características isotópicas esperadas de las fuentes más relevantes de nitrato. Las líneas indican el fraccionamiento isotópico debido al proceso de desnitrificación con los valores extremos de pendiente de  $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$  identificadas en la literatura: valor 2,1 obtenido por Böttcher et al. (1990); valor 1,3 obtenido por Fukada et al. (2003). (■ presembradura; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).

Según lo expuesto, no parece muy probable que el nitrógeno orgánico del suelo sea el origen primordial del nitrato en esta zona, dadas las elevadas concentraciones de  $\text{NO}_3^-$  medidas en el área de estudio, por encima en muchos casos de los  $50 \text{ mg l}^{-1}$  permitidos por la legislación. Las fuentes más probables de contaminación por nitratos en el acuífero del Campo de Montiel son los fertilizantes amoniacales y nítricos. En este estudio, las composiciones isotópicas del nitrato en el agua subterránea muestran valores intermedios de  $\delta^{18}\text{O}$  y un enriquecimiento en  $\delta^{15}\text{N}$  con respecto a las

composiciones isotópicas iniciales de ambos tipos de fertilizantes, resultados similares a los encontrados en otras zonas agrícolas del mundo (Panno *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2006; Vitória *et al.*, 2008). Esto es debido a que los fertilizantes están sujetos a diversos procesos biogeoquímicos en el suelo que transforman su composición isotópica inicial.

Los fertilizantes amoniacales, como la urea, sufren procesos de hidrólisis, volatilización de amoníaco y nitrificación en el suelo que producen una pérdida de los isótopos de  $O_2$  y un enriquecimiento en  $^{15}N$  (Capítulo II, Apartado II.3.2), con respecto a la composición isotópica inicial (Böhlke, 2002). Las pérdidas de N por volatilización de amoníaco en suelos fertilizados varía entre 3-50% del N aplicado, controlado por diversos factores como el pH, la textura del suelo y la cantidad de fertilizante utilizado (Stevenson, 1986). Este porcentaje se incrementa cuando el fertilizante es aplicado en suelos alcalinos o calcáreos, cuando aumenta la temperatura y en presencia de suelos áridos y secos, características presentes en los suelos del acuífero del Campo de Montiel. Los fertilizantes nítricos están sujetos a otros procesos como inmovilización por incorporación microbiana y remineralización a nitrógeno inorgánico, además de los mencionados anteriormente de volatilización y nitrificación. El resultado final es que también se transforma la firma isotópica inicial del fertilizante aplicado, perdiendo la composición isotópica del  $O_2$  y produciendo un enriquecimiento en  $^{15}N$  en el nuevo  $NO_3^-$  formado. Esta teoría fue comprobada por Mengis *et al.* (2001), quienes dedujeron que los procesos de remineralización-inmovilización producen valores isotópicos del  $\delta^{18}O$  mucho más bajos de los esperados para los fertilizantes nítricos ( $\delta^{18}O \sim +2\text{‰}$ ) y generan un enriquecimiento en  $\delta^{15}N$  en el nuevo nitrato formado, a través de un experimento de fertilización (con nitrato amónico). Demostraron que, independientemente del fertilizante aplicado, la composición isotópica del  $\delta^{18}O$  del nitrato residual no depende de la fuente de contaminación. Durante la formación del  $NO_3^-$ , de los tres átomos de oxígeno que presenta, dos de ellos proceden del agua del suelo y uno de la atmósfera.

Teniendo en cuenta el criterio anterior, en el Campo de Montiel, el valor medio de  $\delta^{18}O$  del agua es de  $-7\text{‰}$ , mientras que el valor medio de  $\delta^{18}O$  del oxígeno atmosférico es de  $+23,5\text{‰}$ . Por tanto, la composición isotópica media del nitrato residual esperable en el área de estudio se ha estimado en  $\delta^{18}O = +3,2\text{‰}$ , similar a los valores obtenidos en la época de presembrado. Las composiciones isotópicas del  $\delta^{18}O$  con valores más elevados

en la época de siembra y recogida de la cosecha se explicarían por otras causas. En la época de siembra, los valores elevados de  $\delta^{18}\text{O}$  (especialmente los puntos 16 y 21) estarían relacionados en parte con entradas de nitrato de origen atmosférico, con valores isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  comprendidos entre +40‰ hasta +60‰, debido a las lluvias acaecidas en los días previos al muestreo. Esta deposición atmosférica puede contribuir de forma puntual en momentos determinados, pero no constituye la fuente principal de los nitratos en el área de estudio, dado que los flujos de nitrato de deposición atmosférica ( $0,667 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ ) en el área de estudio (Álvarez-Cobelas *et al.*, 2010) son mucho menores que las tasas de aplicación de fertilizante. Los valores isotópicos de  $\delta^{18}\text{O}$  durante la campaña de recogida de la cosecha se deben a procesos de fraccionamiento isotópico por desnitrificación bacteriana, que borrarían la composición isotópica inicial del agua subterránea, como se discutirá en el siguiente apartado.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la contaminación por nitrato en el acuífero del Campo de Montiel estaría causada por la aplicación de fertilizantes en las parcelas agrícolas. Se trataría de fertilizantes nítricos principalmente, ya que son altamente móviles en los suelos y son lixiviados fácilmente hacia zonas más profundas, en contraste con los fertilizantes amoniacales, que son asimilados por las plantas y el amonio residual es rápidamente inmovilizado en el suelo por adsorción e intercambio iónico con las arcillas y el humus. La composición isotópica del nitrato en el agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel indica que la fuente principal de nitratos no se debe exclusivamente al nitrógeno de la materia orgánica del suelo, al nitrógeno de deposición atmosférica o a la aplicación de fertilizantes orgánicos, sino a la adición de fertilizantes nítricos como nitrato amónico.

## **X.2. ESTIMACIÓN DEL PROCESO DE DESNITRIFICACIÓN**

### **X.2.1. Evidencia del proceso de desnitrificación a partir de los datos de isótopos estables del nitrato**

Las muestras representadas en la Figura 10.6 (relación isotópica entre el  $\delta^{15}\text{N}$  y el  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras de agua subterránea recogidas en el acuífero del Campo de Montiel) no siguen una línea de tendencia entre los factores de enriquecimiento  $\epsilon\text{N}/\epsilon\text{O}$  de valores

2,1 (Böttcher *et al.*, 1990) y 1,3 (Fukada *et al.*, 2003). Por ello, estos resultados no reflejan estadísticamente una evidencia del proceso de desnitrificación ( $p > 0,05$ ), desde una composición isotópicamente inicial a composiciones isotópicas más enriquecidas. Además, con el fin de identificar el proceso de desnitrificación (Mariotti *et al.*, 1988), se han representado los valores de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  frente a la concentración de nitrato, dada en forma de  $\text{Ln}(\text{N-NO}_3^-)$  (Figura 10.7) y, al igual que en el caso anterior, no se observa una tendencia clara entre ambos ( $p > 0,05$ ).

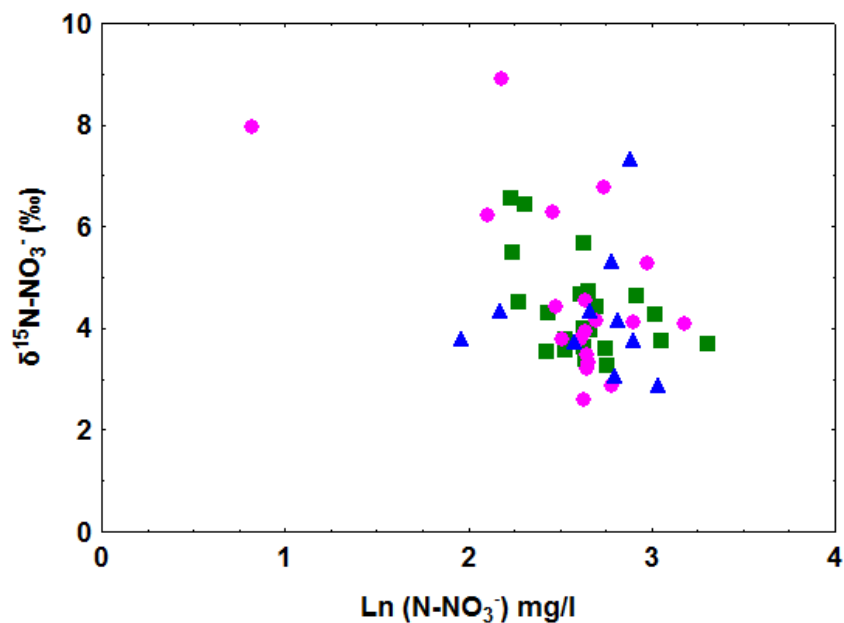
Estas metodologías no permiten la identificación del proceso de desnitrificación, debido a que las entradas continuas de fertilizante en el sistema, las diferentes tasas y momentos de aplicación de los fertilizantes y las variaciones en los valores de permeabilidad del medio pueden enmascarar la firma de fraccionamiento isotópico presente en el nitrato, aunque se esté produciendo el proceso de desnitrificación en el acuífero.

Para eliminar estos efectos, se ha representado la relación entre el  $\text{NO}_3:\text{Cl}$  frente al valor de  $\delta^{18}\text{O}$  (Figura 10.8), teniendo en cuenta el  $\text{Cl}^-$  como trazador conservativo (Koba *et al.*, 1997; McMahon & Böhlke, 2006). La desnitrificación provoca una disminución en la relación de  $\text{NO}_3:\text{Cl}$  mientras aumenta el valor de  $\delta^{18}\text{O}$ , pero esto solamente se ha observado en las muestras de agua subterránea de la época de recogida de la cosecha (insertado en la Figura 10.8), en las que se produce una disminución de la concentración de nitrato con respecto al cloro ( $R^2=0,85$ ). Los puntos 24 y 30 se han dejado fuera de la línea de desnitrificación, dado que, al estar situados próximos al límite hidrogeológico, puede que no compartan la misma línea de flujo que el resto.

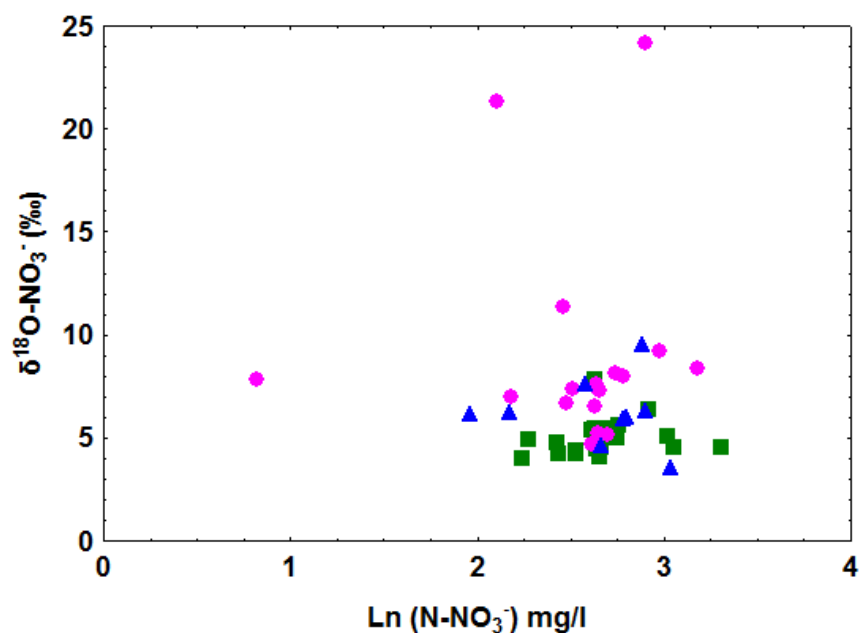
En los acuíferos fracturados, el proceso de difusión en los momentos de flujo elevado (con altos caudales de entrada) desde las fracturas y canales, donde el agua es más reciente y rica en nitratos, hacia la matriz, donde el agua es más antigua y con menor concentración de nitratos, se produce sin fraccionamiento isotópico. Además, la disminución en la concentración de nitrato por desnitrificación en la matriz, proceso que produce el enriquecimiento isotópico, podría enmascarse por las entradas continuas de nitrato, procedente del agua de las fracturas y canales isotópicamente empobrecidas. Por este motivo, Mariotti *et al.* (1988) obtuvieron bajo fraccionamiento isotópico en un acuífero kárstico del norte de Francia y Einsiedl & Mayer (2006) no encontraron

enriquecimiento isotópico en las muestras de agua subterránea del acuífero kárstico de Franconia en el sur de Alemania, a pesar de tener evidencias de que se estaba produciendo el proceso de desnitrificación.

a)

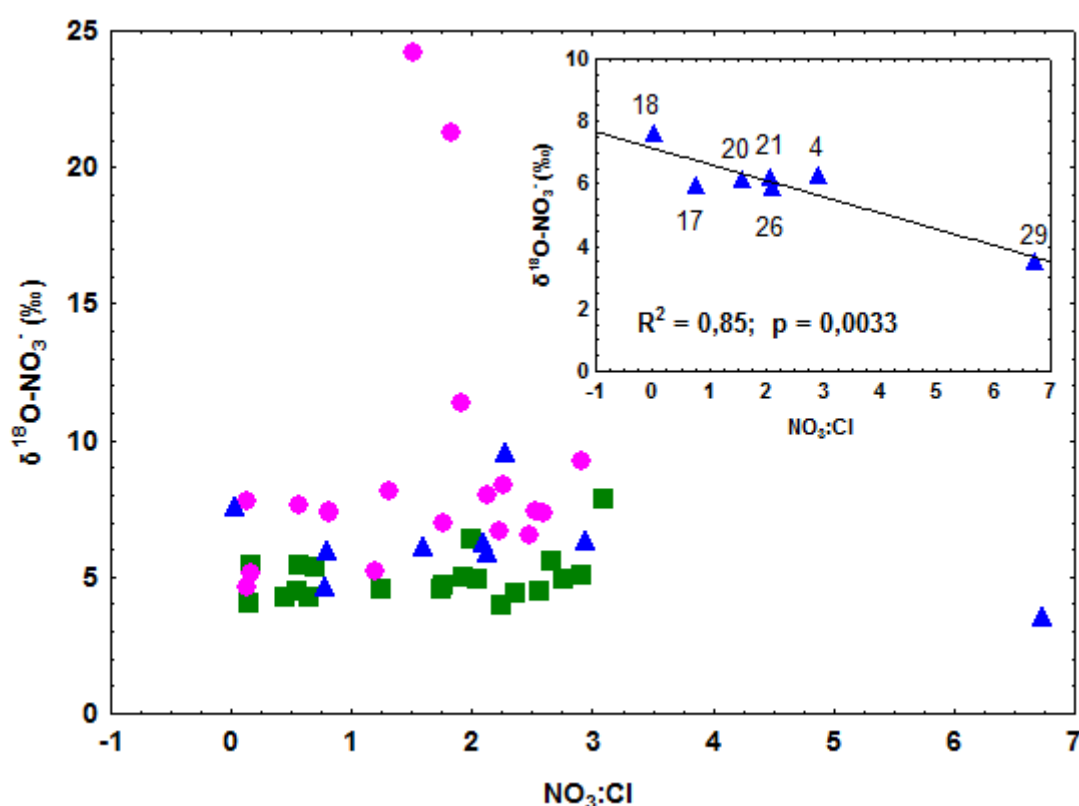


b)



*Figura 10.7 Relación entre el  $\text{Ln}(\text{N-NO}_3^-)$  y la composición isotópica de a)  $\delta^{15}\text{N}$  y b)  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato para las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel en las tres campañas de muestreo (■ presiembra; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).*

Por la misma razón, en el acuífero del Campo de Montiel no se han encontrado evidencias de enriquecimiento isotópico por desnitrificación en las muestras de agua recogidas en las épocas de presiembra y siembra, a pesar de que sí se produce desnitrificación en estas fechas, e incluso es máxima en la época de presiembra como se verá en el siguiente apartado. Sin embargo, sí se han encontrado evidencias de enriquecimiento isotópico en la época de recogida de la cosecha, dado que dicho periodo corresponde a momentos de flujo bajo y no se produce la entrada de aguas recientes, con alto contenido en nitratos, en las fracturas y canales que enmascaren el proceso (Figura 10.8).



*Figura 10.8. Relación entre el  $\text{NO}_3/\text{Cl}$  (molar) y el  $\delta^{18}\text{O}$  de las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel en las tres campañas. Los datos pertenecientes a la campaña de recogida de la cosecha (julio 2009) se resaltan en la esquina superior derecha, indicando que la disminución en la concentración de nitrato está relacionada con un aumento en la composición isotópica del  $\delta^{18}\text{O}$ , relacionada con el proceso de desnitrificación (■ presiembra; ● siembra; ▲ recogida de la cosecha).*

Estos resultados ponen de manifiesto la importancia de la red de fracturas y canales en los acuíferos kársticos, las cuáles no sólo definen la orientación principal del flujo de



agua subterránea, sino que ejercen también un control sobre los diversos procesos biogeoquímicos que se producen en el acuífero.

### **X.2.2. Tasas de desnitrificación**

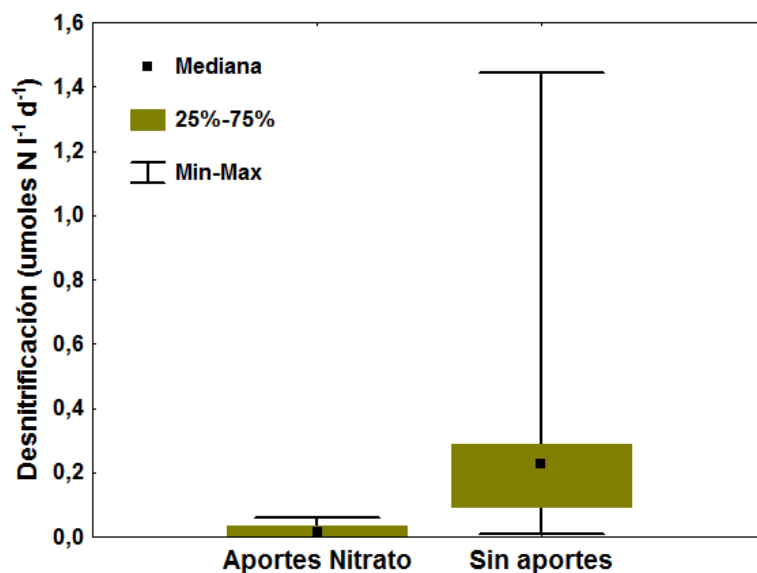
El análisis de los isótopos estables del nitrato realizado en el apartado anterior ha puesto de manifiesto la existencia de procesos de desnitrificación bacteriana en el acuífero del Campo de Montiel. Para cuantificar dicho proceso se ha usado el método de análisis de los gradientes de nitrato, medidos tanto *in situ* como calculados a partir de incubaciones realizadas en el laboratorio.

En la Figura 10.9a se reflejan las tasas de desnitrificación obtenidas mediante gradientes de nitrato *in situ*, calculadas en varios puntos durante las tres campañas de muestreo. Las tasas más bajas de desnitrificación ( $0,0005\text{--}0,0593\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) se obtienen entre puntos que están afectados por aportes adicionales de nitrato en zonas agrícolas que enmascaran el proceso de desnitrificación. Las líneas de flujo en las que no existen estos aportes muestran una variabilidad mayor y tasas de desnitrificación más elevadas, entre  $0,009\text{--}1,443\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ . Los valores medios más elevados se obtienen en las zonas sin entradas adicionales de nitrato ( $0,4 \pm 0,5\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) frente a los puntos con entradas continuas de nitrato (valor medio  $0,020 \pm 0,016\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ), (test Mann-Whitney,  $p < 0,05$ ).

La Figura 10.9b muestra las tasas de desnitrificación obtenidas para cada campaña de muestreo, asociadas con una fase del ciclo agrícola. Las distribuciones de las tasas de desnitrificación en las tres campañas son muy similares, por lo que no varían de forma sustancial entre estaciones, según se deduce del test de Kruskal-Wallis ( $p > 0,05$ ). El rango para las tasas de desnitrificación obtenidas durante la época de resiembra fue mayor ( $0,004\text{--}1,44\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) que en las épocas de siembra ( $0,0005\text{--}1,04\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) y de recogida de la cosecha ( $0,008\text{--}0,29\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ), aunque las dos primeras parecen ser más variables. La tasa media de desnitrificación más elevada ( $0,25 \pm 0,49\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) se encontró en la época de resiembra, mientras que las épocas de siembra ( $0,15 \pm 0,4\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) y recogida de la cosecha ( $0,08 \pm 0,09\ \mu\text{mol N l}^{-1}\text{ d}^{-1}$ ) mostraron los valores más bajos. Este análisis prueba la existencia del proceso de

desnitrificación en las épocas de presembrado y siembra, pese a que, en el Apartado X.2.1, no se habían distinguido evidencias de enriquecimiento isotópico en estas estaciones.

a)



b)

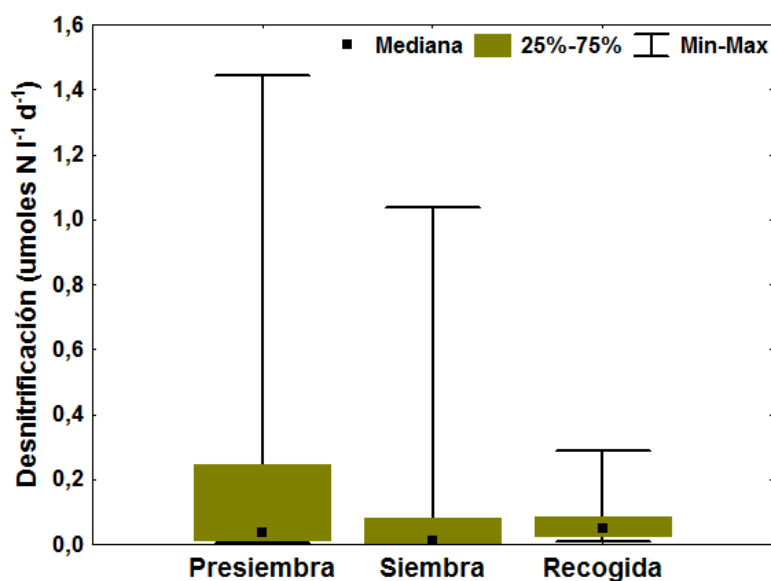


Figura 10.9. Tasas de desnitrificación obtenidas mediante la técnica de gradientes de nitratos entre: a) líneas de flujo que exhiben posibles entradas de nitrato y líneas que no presentan aportes externos de nitrato; b) muestras de agua subterránea obtenidas en diferentes fases del ciclo agrícola.

Estas tasas de desnitrificación equivaldrían al 0-0,14% del nitrógeno lixiviado en la época de resiembra en otoño (Capítulo VIII, Apartado VIII.3.2), al 0-0,11% en la época de siembra en primavera y al 0,001-0,04% en la recogida de la cosecha en verano. La desnitrificación representa, por tanto, un porcentaje mínimo de la cantidad total de fertilizante lixiviado en el acuífero, por lo que evidencia su limitación como proceso natural de atenuación de la contaminación por nitrato en el sistema.

McClain et al. (2003) afirman que las reacciones de los procesos biogeoquímicos en los acuíferos varían en el espacio y en el tiempo, produciendo puntos y momentos calientes (*hotspots* y *hot moments*). Identifican que los momentos calientes (*hot moments*) ocurren cuando se reactivan las líneas de flujo episódicas, capaces de movilizar otros reactivos necesarios para el proceso. En el acuífero del Campo de Montiel, los *hot moments* del proceso de desnitrificación ocurren en la época de resiembra. La lixiviación de  $\text{NO}_3^-$  desde el suelo hacia el agua subterránea es más importante durante el otoño (Capítulo VIII, Apartado VIII.3.2., Figura 8.23a y b). Las lluvias otoñales reactivan el flujo en las fracturas y canales de disolución, por lo que el nitrato lixiviado alcanza la zona saturada en un corto espacio de tiempo, aumentando su disponibilidad para las bacterias desnitrificantes. Asimismo, la lixiviación de COD también puede ser más importante en otoño, transportado, a su vez, a través del flujo en fracturas y canales. El COD es consumido por las bacterias desnitrificantes para reducir el nitrato, lo que explicaría que las tasas de desnitrificación sean más elevadas durante la época de resiembra (Figura 10.9b), con elevada disponibilidad de  $\text{NO}_3^-$  y COD. Muchos autores han encontrado la misma relación positiva entre las tasas de desnitrificación y la disponibilidad de nitrato en otros sistemas lacustres, fluviales y costeros del mundo (Seitzinger et al., 2006).

La mayor variabilidad de los datos en las fases de resiembra y siembra implicaría una mayor heterogeneidad espacial de las condiciones físico-químicas en los puntos muestreados en esos meses. En los acuíferos kársticos, esta heterogeneidad vendría marcada por el carácter de triple porosidad (Capítulo II, Apartado II.1). Como se ha visto anteriormente, en las épocas de flujo alto del acuífero (caudales más elevados en otoño), el flujo principal se concentra en los canales y fracturas. Esto implica que, temporalmente, los conductos cederían agua a la matriz porosa (Screaton et al., 2004; Ritorto et al., 2009; Moore et al., 2010). El intercambio de agua entre los conductos y la

matriz determina la vulnerabilidad de un acuífero a la contaminación, especialmente por nitrato de origen agrícola. Si el flujo de agua es rápido y concentrado en los conductos y fracturas, la mayor parte del nitrato es exportado rápidamente aguas abajo. Los manantiales y las zonas de descarga presentarían una elevada contaminación, pero durante un breve periodo de tiempo (Ryan & Meiman, 1996). Sin embargo, un flujo más lento permitiría la migración de los contaminantes desde los conductos hacia la matriz, por lo que los contaminantes penetrarían en el flujo regional por difusión molecular y los manantiales y las zonas de descarga presentarían una contaminación permanente. La matriz porosa representaría un sumidero del nitrato transportado en las fracturas y conductos.

Cada punto, dependiendo de su localización espacial respecto a la red de conductos y fracturas, estaría afectado en mayor o menor medida por procesos de mezcla de aguas, con una variabilidad en el tiempo de residencia del agua, con distintas condiciones óxicas y con diferentes disponibilidades de  $\text{NO}_3^-$  y COD. Rivett *et al.* (2008) realizaron una revisión de los factores que controlan la desnitrificación en el agua subterránea. Encontraron que el principal factor limitante es la presencia de condiciones anaerobias y, esencialmente, la disponibilidad de un donante de electrones, como la materia orgánica. El efecto de otros factores como la concentración de nitrato, la disponibilidad de nutrientes, el pH y la temperatura no parece ser significativo. En el presente estudio, no se han encontrado relaciones significativas ( $p < 0,05$ ) entre las tasas de desnitrificación y las diversas variables analizadas, como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , COD y pH, como posibles factores de control que limitan la ocurrencia del proceso de desnitrificación en el acuífero del Campo de Montiel.

La heterogeneidad explicada anteriormente se elimina mediante la incubación de muestras de agua subterránea en el laboratorio. Las tasas de desnitrificación obtenidas mediante este método son superiores a las obtenidas con el método anterior, con valores comprendidos entre  $0,172\text{--}35,110 \mu\text{mol N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$  (Figura 10.10). Estos valores reflejan la dependencia de la escala de observación. Las muestras de laboratorio representan un sistema cerrado, no sujeto a los diversos cambios que pueden darse durante un flujo continuo a mayor escala, los cuales enmascararían el proceso de desnitrificación. Estas tasas de desnitrificación pueden ser representativas de ciertas zonas del acuífero a escala local y de forma puntual, pero no deben extrapolarse a escala global, puesto que, de

hacerlo, se sobreestimarían los datos. Las tasas de desnitrificación calculadas mediante las incubaciones en el laboratorio representan entre el 0,02 y el 4,5% del nitrógeno lixiviado, resultados similares a los obtenidos con el modelo de transporte de nitrato (Capítulo VIII, Apartado VIII.3.2), mediante el cual se obtuvieron tiempos de vida media del nitrato de 6 a 8 años.

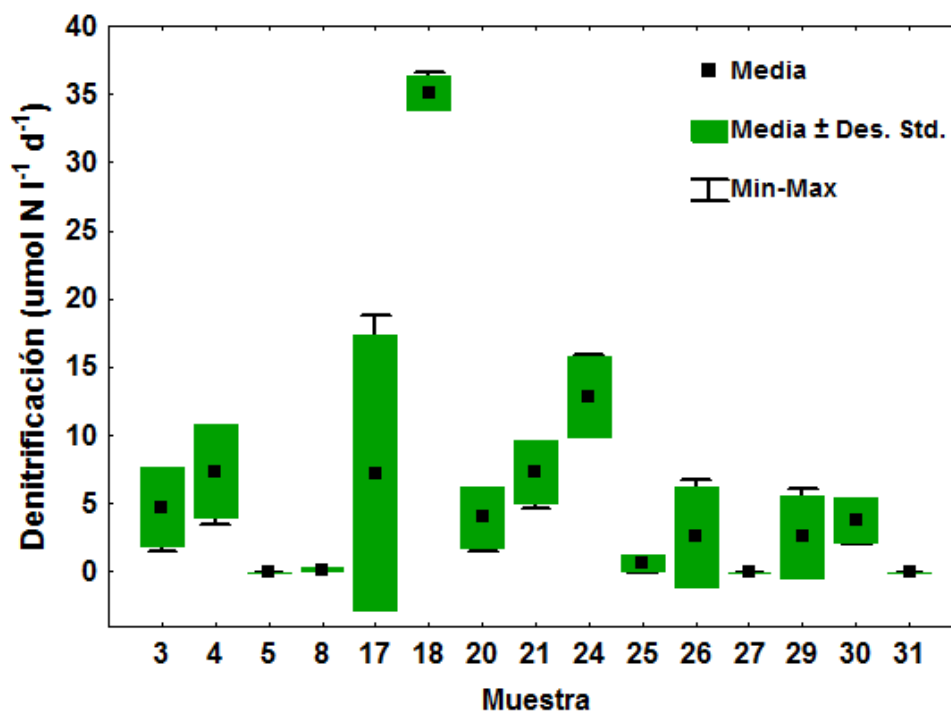


Figura 10.10. Tasas de desnitrificación obtenidas mediante la incubación en laboratorio de muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel. Ver Figura 10.1 para la localización de las muestras.

Green *et al.* (2008), Korom (1992) y Groffman *et al.* (2006) han realizado revisiones de las tasas de desnitrificación publicadas para acuíferos. Las tasas de desnitrificación más bajas ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$   $\mu\text{mol N l}^{-1} \text{d}^{-1}$ ) han sido obtenidas utilizando el estudio de gradientes de  $\text{N}_2$ . En los estudios en los que se utilizaron métodos de inyección de trazadores, las tasas obtenidas son mucho más elevadas ( $>10$   $\mu\text{mol N l}^{-1} \text{d}^{-1}$ ). Las obtenidas mediante métodos de gradientes de nitrato presentan valores intermedios.

En la Figura 10.11, se muestran los campos donde se situarían los valores de las tasas de desnitrificación para diversas metodologías, definidos por Green *et al.* (2008), y la representación de las tasas de desnitrificación obtenidas en este estudio, tanto *in situ*

como en el laboratorio. Las tasas calculadas en este estudio a partir de los gradientes de nitrato *in situ* representan los valores más bajos encontrados mediante este método (Figura 10.11), solapándose con los valores estimados por Starr & Gillham (1989) en un acuífero arenoso de Ontario (Canadá) y con los calculados por McMahon *et al.* (1999) en un acuífero aluvial de depósitos marinos en Colorado (EEUU). Estos estudios se han realizado en acuíferos detríticos, en los que la heterogeneidad que representan los acuíferos kársticos no estaría reflejada. Las tasas de desnitrificación calculadas mediante gradientes de nitrato en las incubaciones de laboratorio arrojan valores más elevados y similares a los publicados.

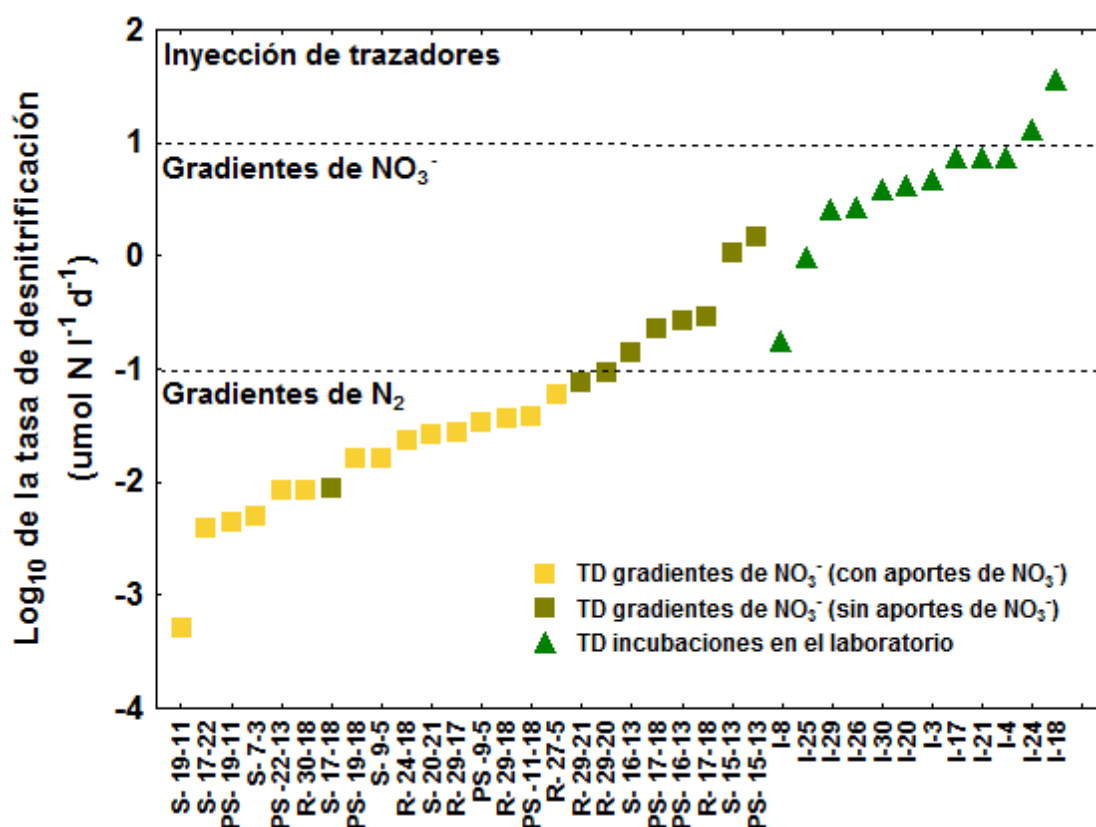


Figura 10.11. Tasas de desnitrificación obtenidas utilizando métodos de gradientes de nitrato e incubaciones en laboratorio (I) en las muestras de agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel recogidas durante las tres campañas: PS, presiembra; S, siembra; R, recogida de la cosecha. Las líneas discontinuas indican los campos identificados por Green *et al.* (2008) para cada método de análisis.

Las tasas de desnitrificación mediante los gradientes de nitrato *in situ* están calculadas teniendo en cuenta las heterogeneidades de un acuífero kárstico y las variaciones

espaciales y temporales de todas las especies químicas involucradas en el proceso de la desnitrificación dentro del acuífero. Por tanto, las tasas de desnitrificación obtenidas por este método pueden aportar una aproximación de la magnitud del proceso a una escala global, lográndose tasas mucho más realistas características de cada medio y de cada acuífero en particular.

Otros métodos, como las medidas directas de  $N_2$  y los ensayos de inyección de trazadores de  $^{15}N$ , se realizan en zonas específicas dentro del acuífero a una escala local mucho más pequeña, generalmente en zonas donde se sabía previamente de la existencia de la desnitrificación, conceptualizándose como puntos calientes del proceso (*hot spots*). Las tasas obtenidas mediante estos métodos son generalmente mucho mayores que las obtenidas por el estudio de los gradientes de  $N_2$  o  $NO_3^-$  o mediante balance de masas, pero no pueden ser extrapoladas al acuífero en su totalidad. De igual forma, las tasas de desnitrificación obtenidas mediante gradientes de nitrato en las incubaciones en el laboratorio sobreestiman los resultados, ya que se elimina la heterogeneidad química del agua y del flujo y el transporte de solutos, al ser muestras incubadas en el laboratorio como un sistema cerrado, por lo que se consideran tasas menos representativas. Estas observaciones reflejan la dependencia de la escala en la medición del proceso de desnitrificación.

En futuras investigaciones en acuíferos kársticos habría que tener en cuenta, obviamente, el objetivo del estudio porque los resultados que se obtendrían podrían ser muy diferentes (en órdenes de magnitud) dependiendo del método utilizado y la escala del estudio. Por tanto, en algunos casos podría ser deseable el uso de los trazadores de  $^{15}N$  en vez de los gradientes químicos, o incluso el uso combinado de ambos métodos. Actualmente, se está desarrollando un nuevo método para la medida *in situ* de la desnitrificación en pozos monitorizados (Eschenbach *et al.*, 2009), usando una combinación de ensayos de trazadores de  $^{15}N$  con medidas *in situ* de  $^{15}N$  marcado en las especies  $N_2$  y  $N_2O$  como productos de la desnitrificación, utilizando un sistema de membrana acoplado a un espectrómetro de masas (MIMS). La ventaja de esta técnica es que permite analizar la muestra directamente en campo, obteniendo una tasa potencial de desnitrificación de forma casi instantánea, fácil y precisa, con la ventaja que esto conllevaría especialmente en acuíferos heterogéneos como el acuífero kárstico del Campo de Montiel.

### **X.2.3. Influencia de la profundidad del nivel freático en el proceso de desnitrificación**

El proceso de desnitrificación heterótrofa en el agua subterránea reduce las concentraciones de COD y  $\text{NO}_3^-$  e incrementa la composición isotópica del nitrato, el carbono inorgánico y el pH. Con el fin de identificar espacialmente el origen de la contaminación y el proceso de desnitrificación, se han realizado perfiles transversales del acuífero, que muestran las variaciones en la concentración de nitrato y en su composición isotópica para las líneas de flujo I y II (Figura 10.1) durante las tres campañas de muestreo.

Las secciones transversales para la línea de flujo I durante las campañas de presiembra (Figura 10.12) y siembra (Figura 10.13) muestran la existencia de un incremento gradual de nitrato entre los puntos 2 y 15 (Figuras 10.12a y 10.13a), mientras que disminuyen las composiciones isotópicas de  $\delta^{15}\text{N}$  (Figuras 10.12b y 10.13b) y  $\delta^{18}\text{O}$  (Figuras 10.12c y 10.13c). Esto indica que la fuente de contaminación de nitrato está localizada entre ambos puntos, bajo las áreas agrícolas. Durante la campaña de siembra (Figura 10.13c), el incremento de la composición isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  entre dichos puntos se debe a las lluvias registradas durante el periodo de muestreo. Especialmente, el punto 16 muestra una composición isotópica de  $\delta^{18}\text{O}$  muy elevada, por lo que no se ha tenido en cuenta para la realización de las líneas de distribución (al igual que el punto 21 de la Figura 10.15c). Desde el punto 15 al punto 13, la concentración de nitrato disminuye, mientras se observa un aumento en la composición isotópica de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato en la campaña de presiembra (Figura 10.12). Estos resultados son coherentes con un proceso de desnitrificación. Por el contrario, la reducción de nitrato entre los puntos 15 y 13 en la fase de siembra (Figura 10.13) va acompañado de una disminución gradual en la composición de los isótopos estables del nitrato, indicando que el proceso de dilución cobra mayor importancia que el de desnitrificación en este periodo.

Los perfiles transversales esquemáticos realizados en la línea de flujo II para las campañas de presiembra (Figura 10.14) y siembra (Figura 10.15) se pueden interpretar de la misma forma. La fuente de contaminación se sitúa entre los puntos 20 y 17, mientras que el proceso de desnitrificación se identifica entre los puntos 17 y 18. Asimismo, para la campaña de recogida de la cosecha (Figura 10.16) se constata un



proceso de desnitrificación alrededor de los puntos 20-21, debido a una disminución en la concentración de oxígeno disuelto y nitrato (Figura 10.16a) y a enriquecimientos en la composición de los isótopos estables (Figuras 10.16b y c). Estos resultados indican que los puntos situados próximos a las fuentes de contaminación agrícola (17, 20 y 21) no muestran signos de enriquecimiento isotópico, pese a que se esté produciendo un proceso de desnitrificación (Figura 10.16a). Esto podría deberse a que las entradas continuas de nitrato hacia el agua subterránea enmascaran la desnitrificación.

En el acuífero del Campo de Montiel, la desnitrificación adquiere mayor importancia en las zonas donde el nivel freático se encuentra próximo a la superficie, considerándose como los puntos calientes del proceso (*hotspots*). Esto se corrobora por el hecho de que las máximas tasas de desnitrificación calculadas mediante el método de los gradientes de nitrato *in situ* se encuentran entre los puntos 15-13 ( $1,44 \mu\text{mol N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ), es decir, en los alrededores de la zona de descarga localizada en la parte alta del sistema lagunar en el área próxima a la zona de descarga de la laguna Conceja (Figura 10.17a). También son elevadas las tasas de desnitrificación calculadas entre los puntos 17-18 ( $0,29 \mu\text{mol N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ), en los alrededores de la zona de descarga de la laguna Blanca, y entre los puntos 29-21 ( $0,09 \mu\text{mol N l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ), en el área próxima a la zona de descarga de la laguna de Navalcaballo (Figuras 10.17b y c). También coinciden con las áreas de descarga las tasas de desnitrificación más elevadas calculadas mediante el método de gradientes de nitrato en las muestras incubadas en el laboratorio (Figura 10.16a).

El hecho de que las tasas más elevadas de desnitrificación se den en los alrededores de las zonas de descarga o en zonas ribereñas es una conclusión común alcanzada por diversos autores en otras áreas del mundo (Farrell *et al.*, 1996 y las referencias incluidas en él). Geyer *et al.* (1992) demostraron que existe un elevado potencial de desnitrificación en las zonas de descarga de un acuífero en Pullman (Washington, EEUU), lo cual explican porque el nivel freático próximo a la superficie favorece la presencia de materia orgánica (Starr & Gillham, 1989; Starr & Gillham, 1993); además, añaden que las diferencias en los valores de conductividad hidráulica, debidas a las heterogeneidades de los sedimentos en esta zona, de textura más fina y capacidad de infiltración lenta, aumentan el tiempo de residencia del agua, almacenándose el nitrato, lo que favorece el proceso de desnitrificación.

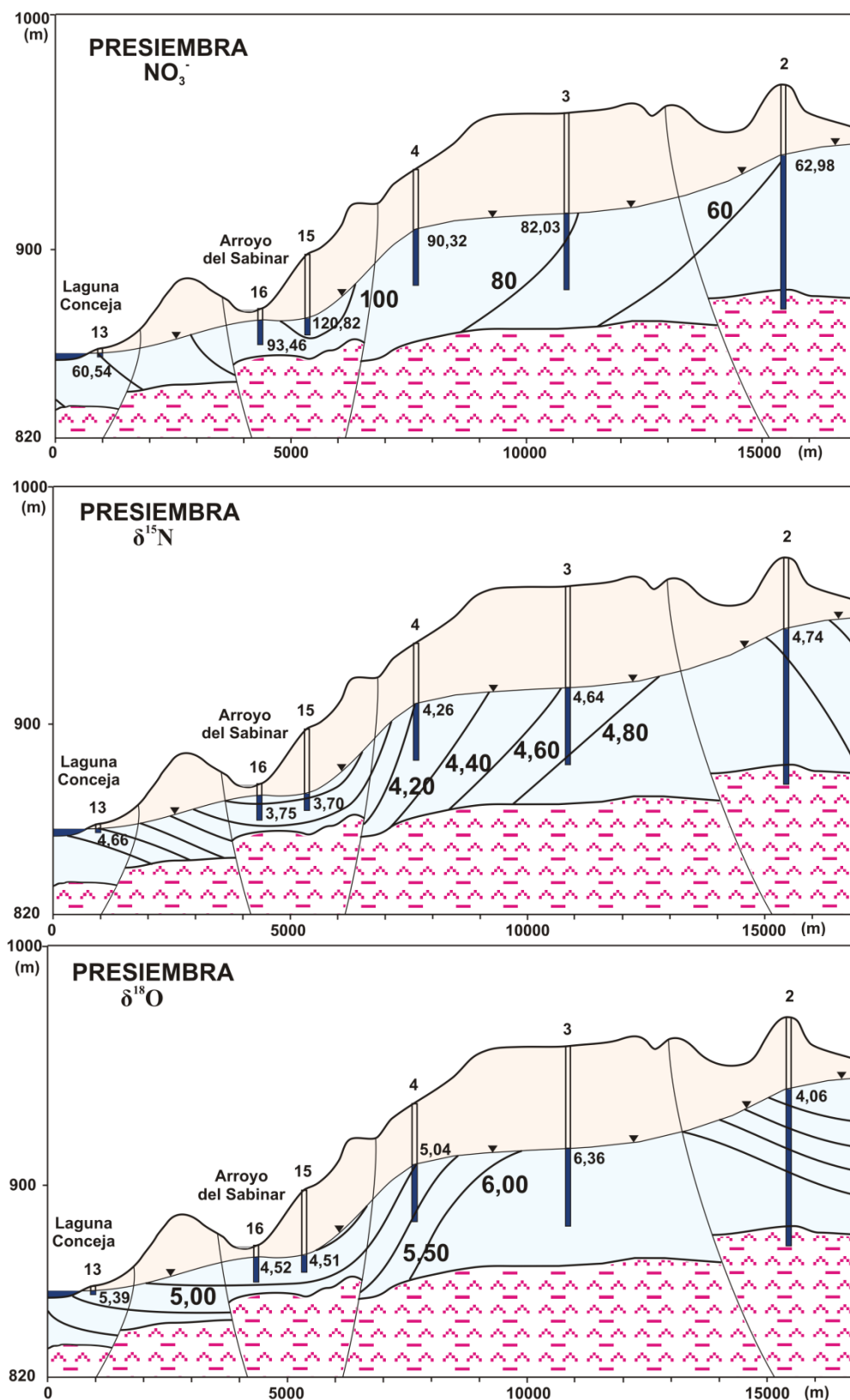


Figura 10.12. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo I, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ); y las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de presiembra en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.

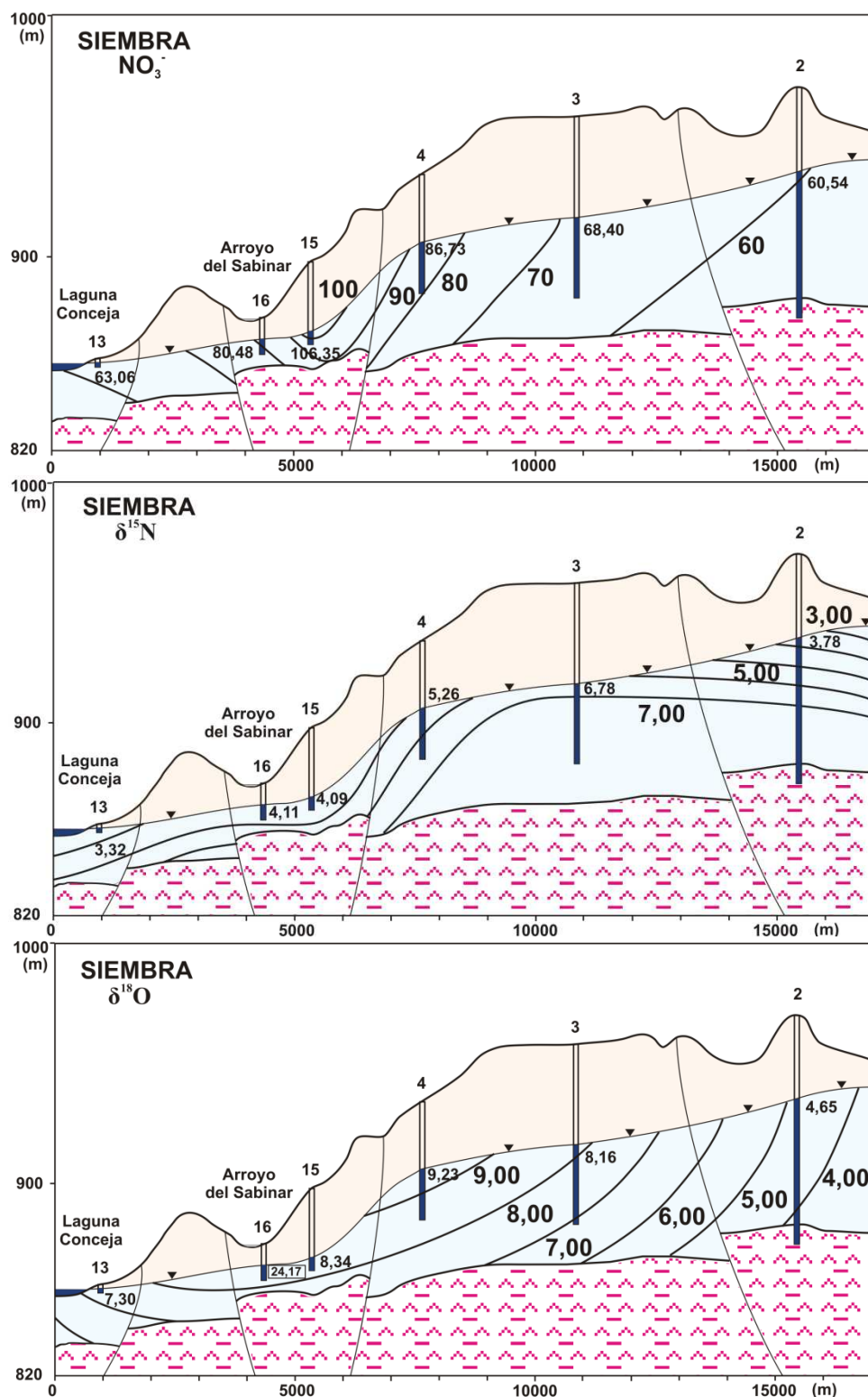


Figura 10.13. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo I, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ); y las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de siembra en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El valor del  $\delta^{18}\text{O}$  de la muestra 16 no se ha tenido en cuenta para la realización de las isolíneas de distribución. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.

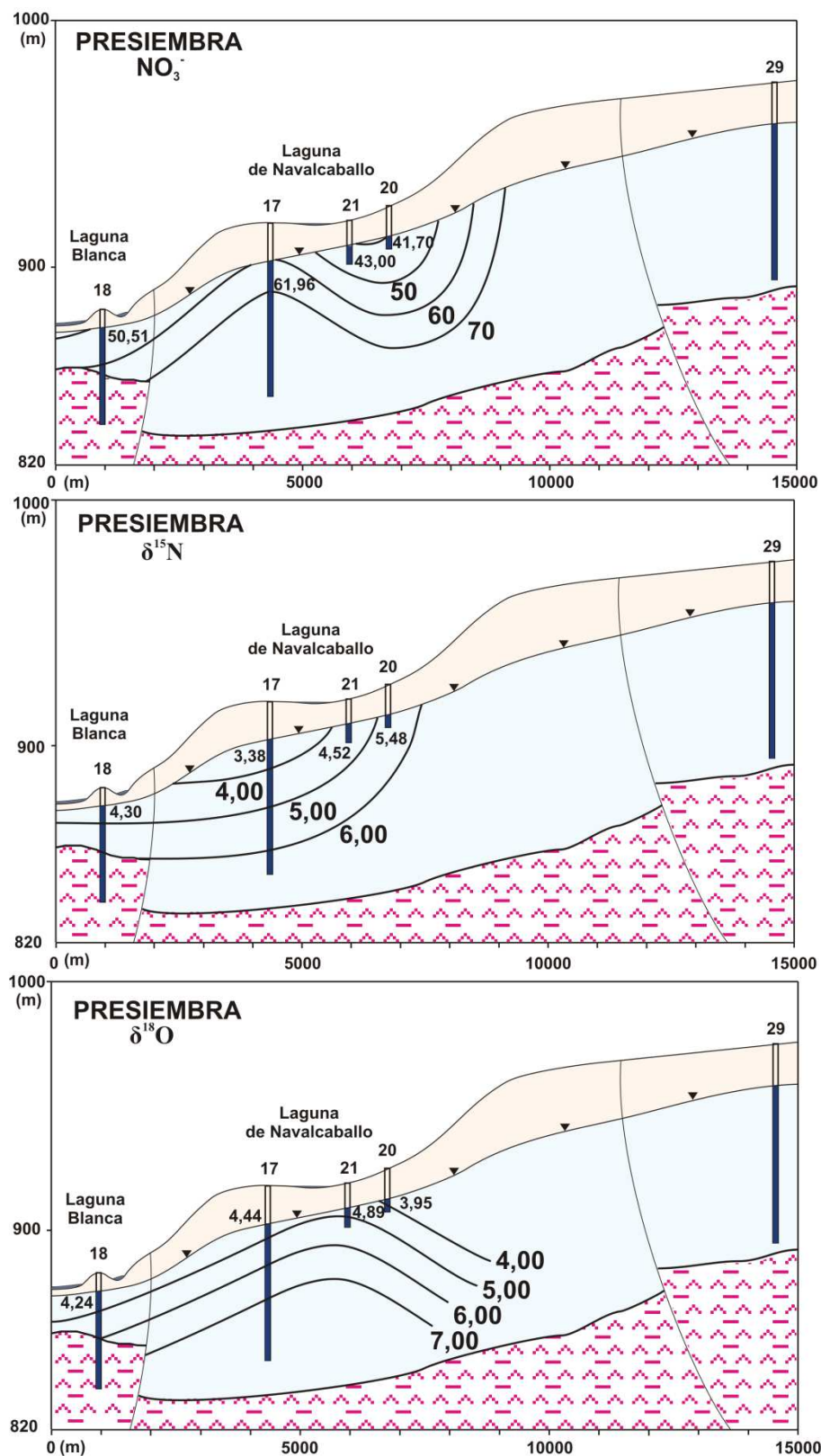


Figura 10.14. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo II, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  (mg l<sup>-1</sup>); y las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de presiembra en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.

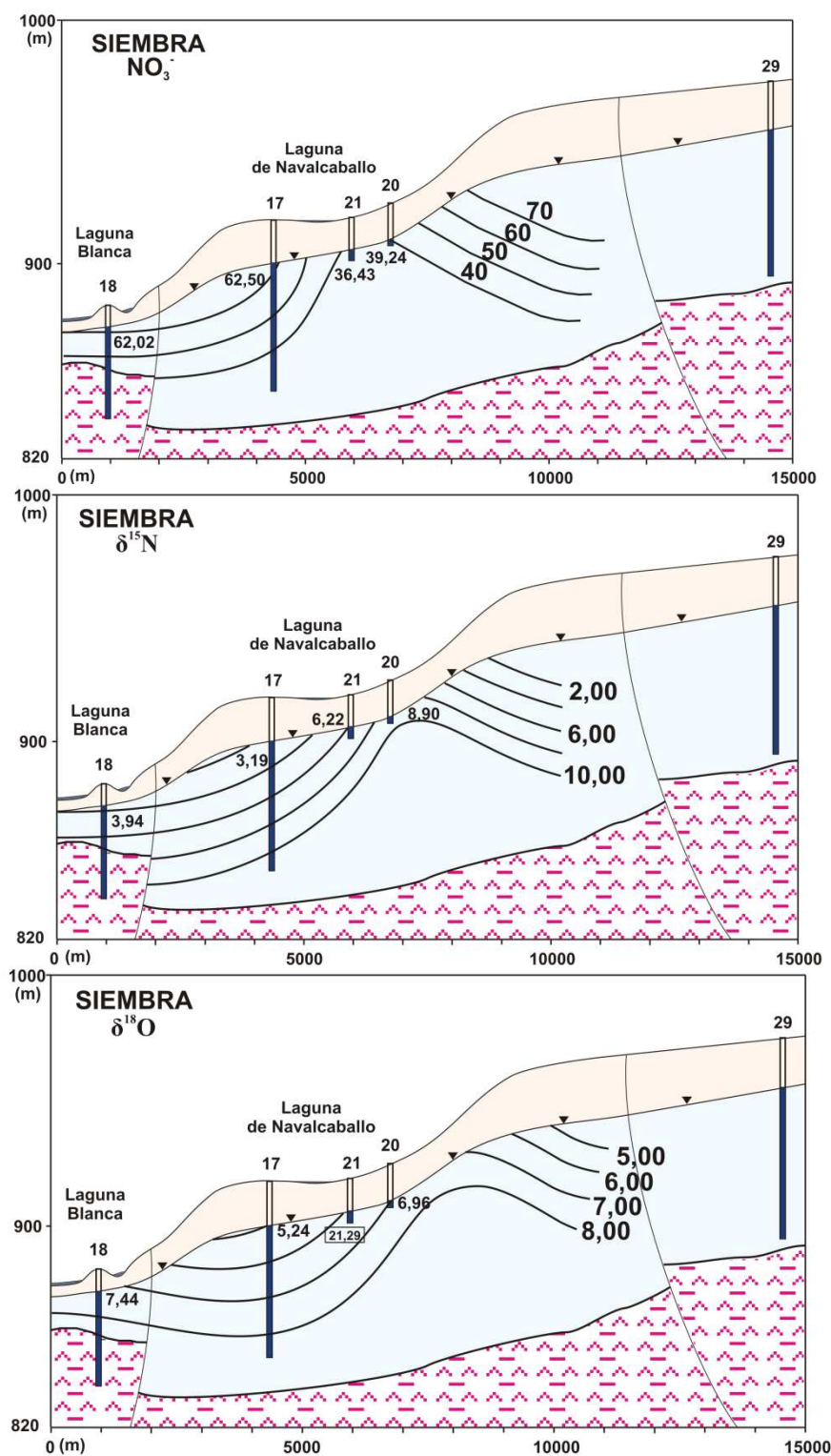


Figura 10.15. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo II, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  (mg l<sup>-1</sup>); y de las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$  en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de siembra en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El valor de  $\delta^{18}\text{O}$  de la muestra 21 no se ha tenido en cuenta para realizar la isolínea de distribución. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.



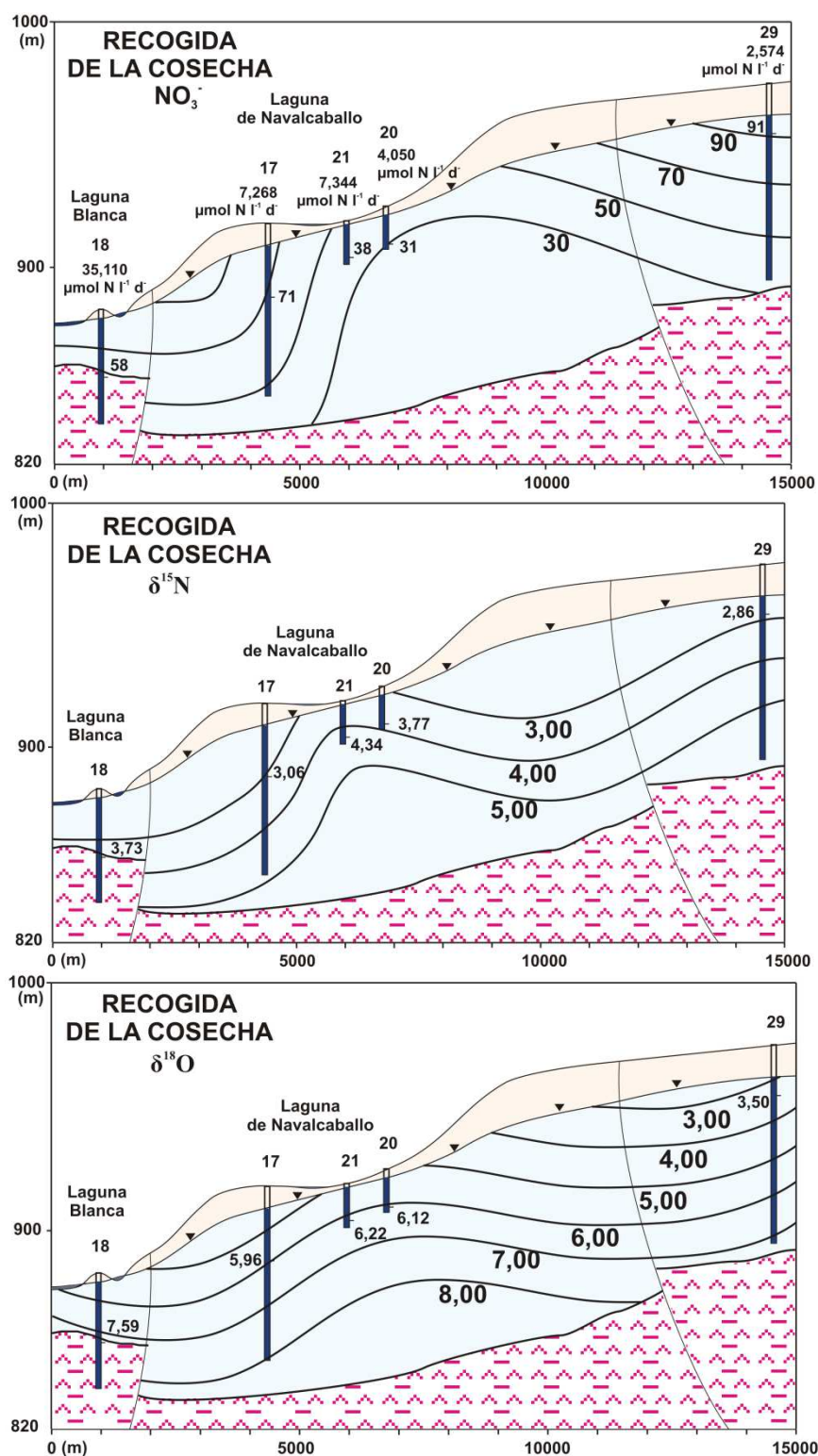


Figura 10.16. Perfiles esquemáticos de la línea de flujo II, mostrando la distribución de la concentración de: a)  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{mg l}^{-1}$ ), en la que se detalla debajo de cada muestra la tasa de desnitrificación calculada mediante gradientes de nitrato en las muestras incubadas en el laboratorio; y las composiciones isotópicas de b)  $\delta^{15}\text{N}$  y c)  $\delta^{18}\text{O}$ , en las muestras de agua subterránea recogidas durante la fase de recogida de la cosecha en el acuífero del Campo de Montiel. Los números grandes indican los valores de las isolíneas de distribución, mientras que los pequeños indican el valor en cada punto de muestreo. El número de la muestra se indica encima de cada pozo.



*Figura 10.17. Zonas de descarga en los alrededores de: a) laguna Conceja; b) laguna Blanca; c) laguna de Navalcaballo.*

Del mismo modo, Tesoriero *et al.* (2000) encontraron que el proceso de desnitrificación en el acuífero de Abbotsford-Sumas, entre Washington (EEUU) y Canadá, se produce en la zona de descarga del agua subterránea en una zona adyacente a un arroyo, debido a las condiciones anaerobias típicamente más reducidas existentes en las zonas ribereñas que promueven el proceso de desnitrificación. Por este motivo, Wassenaar (1995) no encontró evidencias de enriquecimiento isotópico por desnitrificación en este mismo acuífero, dado el escaso número de puntos muestreados en la citada zona pequeña de reducción de nitratos.

Así, las áreas próximas a las zonas de descarga, de ribera o hiporreicas se consideran como *hotspots* del proceso de desnitrificación en los acuíferos. McClain *et al.* (2003) identificaron que las zonas de interacción entre los ecosistemas terrestres y acuáticos son puntos calientes para numerosos procesos biogeoquímicos. Hallaron que los *hotspots* de la desnitrificación ocurren en las zonas de convergencia entre el agua subterránea y la superficial cuando interaccionan con un sustrato, como por ejemplo los márgenes y zonas hiporreicas de ríos, arroyos y humedales. También Vidon *et al.* (2010) relacionaron la confluencia entre las líneas de flujo de agua subterránea, con concentraciones elevadas de nitrato, y las zonas subsuperficiales, bajo zonas de puntos calientes de desnitrificación en los suelos como por ejemplo las zonas de ribera, como los *hotspots* de la desnitrificación en acuíferos. A su vez, Craig *et al.* (2010) localizaron zonas específicas en el acuífero Dorn Creek Marsh en Wisconsin (EEUU) como *hotspots* de la desnitrificación, como las zonas de transición entre las áreas elevadas y los humedales y la zona hiporreica de un arroyo.

El análisis de los resultados en el acuífero del Campo de Montiel sugiere que el proceso de desnitrificación es de mayor intensidad en las zonas de descarga como las lagunas (*hotspots*). En estas áreas, el nivel freático está muy próximo a la superficie, por lo que el COD procedente de la materia orgánica del suelo es más accesible para las bacterias desnitrificantes como sustrato oxidable. Además, la baja conductividad hidráulica de los sedimentos travertínicos en la base del valle de las lagunas de Ruidera puede hacer disminuir la velocidad del agua, causando un incremento local en el tiempo de residencia y, por tanto, facilitando el proceso de desnitrificación.





---

## **XI. PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS DEL NITRÓGENO EN EL SISTEMA LAGUNAR CONCEJA-TOMILLA**

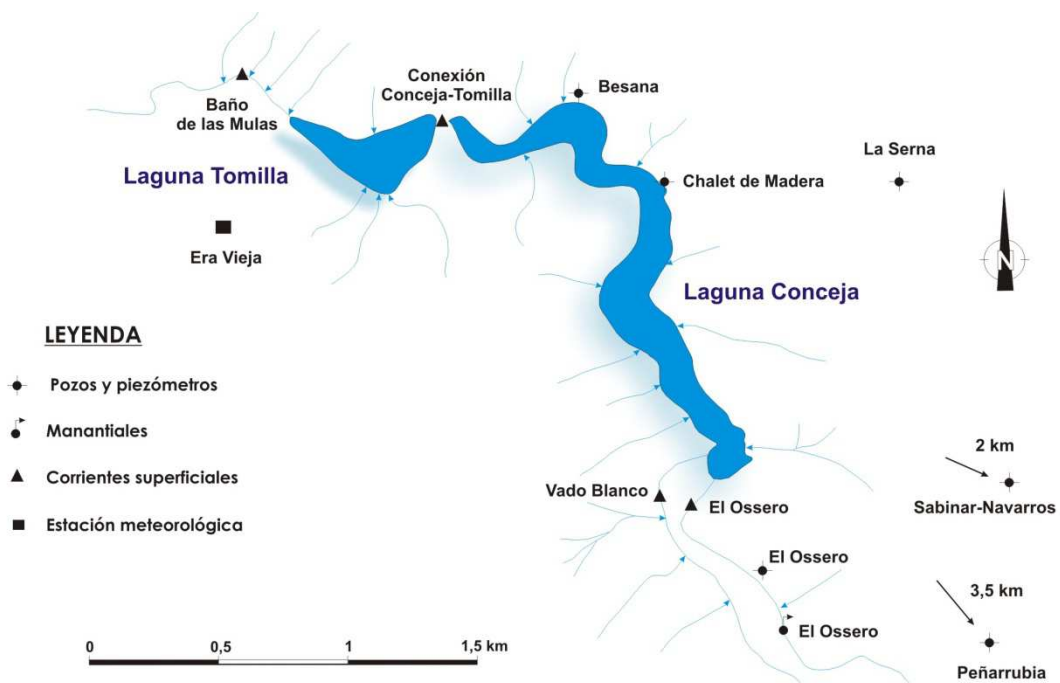
---



## XI. PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS DEL NITRÓGENO EN EL SISTEMA LAGUNAR CONCEJA-TOMILLA

### XI.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se aborda el estudio de la biogeoquímica del nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla (Figura 11.1). Para ello, se han cuantificado los diferentes procesos que intervienen en las transformaciones biogeoquímicas del nitrógeno, tales como desnitrificación, sedimentación, amonificación y nitrificación.



*Figura 11.1. Localización del área de estudio en el entorno del sistema lagunar Conceja-Tomilla donde se muestran la ubicación de los manantiales, pozos y corrientes superficiales muestreados y la situación de la estación meteorológica de la Era Vieja. La fotografía muestra la laguna Conceja.*

La desnitrificación se ha calculado utilizando dos técnicas diferentes: el método del balance de masas de nitrógeno (Capítulo VI, Apartado VI.4.2.3.1) y la técnica del IPT (Capítulo VI, Apartado VI.4.2.3.1), que mide la producción de  $^{15}\text{N-N}_2$  marcado en la interfase agua-sedimento a partir de la adición de  $^{15}\text{N-NO}_3^-$  marcado al agua. La sedimentación se ha calculado usando una recta de correlación a partir de la concentración de nitrógeno orgánico particulado propuesta por Piña-Ochoa (2007). En cuanto a los procesos de amonificación y nitrificación, se han calculado en la interfase agua-sedimento utilizando la técnica de inhibición con el reactivo *N-Serve* (Capítulo VI, Apartado VI.4.2.3.3). Los resultados obtenidos, la comparación entre técnicas y metodologías y los factores de control de cada proceso son analizados y discutidos a continuación.

## **XI.2. BALANCE DE MASAS DEL NITRÓGENO EN EL SISTEMA LAGUNAR CONCEJA-TOMILLA**

El balance de masas de nitrógeno utiliza la diferencia de flujos de nitrógeno entre las entradas y salidas de un sistema para cuantificar el proceso de desnitrificación y valorar su importancia. Este método se ha empleado en el sistema lagunar Conceja-Tomilla. La ubicación de los puntos de muestreo en las entradas y salidas de ambas lagunas y de los pozos aledaños a las mismas se indica en la Figura 11.1. Para ello, es necesario conocer previamente el funcionamiento hidrológico local del sistema y establecer el balance hídrico del mismo, como se detalla a continuación.

### **XI.2.1. Relación del acuífero local con el sistema lagunar Conceja-Tomilla**

El sistema lagunar Conceja-Tomilla recibe aportes de agua superficial a través del río Vadoblanco, que conecta la laguna Blanca con la laguna Conceja y estuvo seco durante todo el periodo de estudio, y del arroyo del Osseo (Figura 11.2a), que nace en el manantial del mismo nombre situado bajo una antigua central hidroeléctrica (Figura 11.2b). Las lagunas Conceja y Tomilla se encuentran comunicadas mediante un canal (Figura 11.2c) por lo que mantienen el mismo nivel.

a)



b)



c)



d)



e)



f)



**Figura 11.2.** Fotografías del área de estudio: a) arroyo del Ossero; b) manantial del Ossero; c) canal de conexión entre las lagunas Conceja y Tomilla; d) canal de salida denominado Baño de las Mulas; e) pozo Ossero; f) pozo La Serna.

La única salida de agua superficial del sistema se encuentra aguas abajo de la laguna Tomilla, en la zona denominada Baño de las Mulas (Figura 11.2d). Este paraje conforma un embalsamiento de agua, a partir del cual sale un canal que abastecía a la central hidroeléctrica de Ruipérez. Asimismo, el sistema lagunar recibe aportes de agua de forma subterránea a través de su propia cubeta. Se ha medido de forma rutinaria el nivel piezométrico de los pozos aledaños al sistema lagunar Conceja-Tomilla, como el pozo Ossero (Figura 11.2e) y el pozo La Serna (Figura 11.2f), dado que el acuífero está conectado hidráulicamente con la laguna.

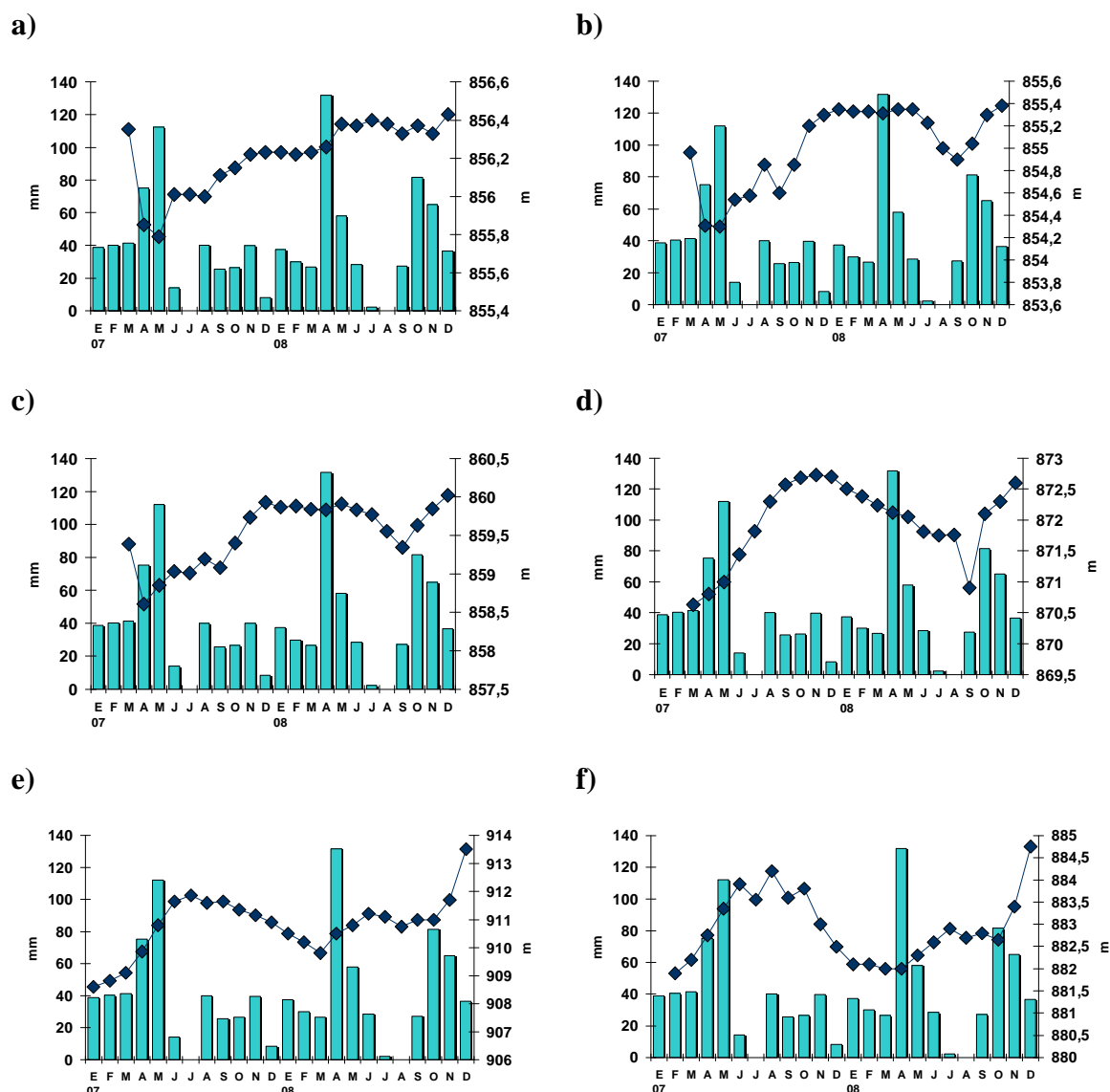
El Campo de Montiel es un acuífero kárstico de triple porosidad (como se refleja en los Capítulos VII y VIII), que presenta diferentes grados de permeabilidad. Debido a esto, los niveles piezométricos son muy sensibles a la pluviometría, por lo que en épocas de sequía descienden rápidamente, mientras que en épocas húmedas aumentan considerablemente.

El inicio de las campañas de muestreo, en los primeros meses del año 2007, en el sistema lagunar Conceja-Tomilla coincidió con una época de sequía. Los niveles piezométricos del acuífero se encontraban bajos, por lo que el manantial del Ossero presentaba un caudal mínimo y el arroyo del Ossero carecía de agua. Con las lluvias invernales y primaverales, como las acontecidas en abril y mayo de 2007 (75,2 - 112,1 mm respectivamente, Anexo I), los niveles piezométricos fueron aumentando progresivamente, hasta alcanzar un máximo en julio de 2007.

En la Figura 11.3, se reflejan los niveles piezométricos de los pozos aledaños al sistema lagunar Conceja-Tomilla, medidos de forma rutinaria durante las campañas de muestreo, frente a la precipitación de la estación de la Era Vieja. Los pozos más cercanos a la laguna tienen los niveles piezométricos más superficiales (Ossero: 2-3 m; Besana: 2,5-3,5 m; Chalet de Madera: 3-4 m) y acusan rápidamente las precipitaciones, siendo aproximadamente un mes el tiempo de respuesta en estas zonas del acuífero.

Los niveles piezométricos de otros pozos más profundos (Peñarrubia: 8-11 m; Sabinar Navarros 30-33 m; La Serna: 13-15 m) y más alejados de las lagunas, tardan entre dos y seis meses en reflejar los eventos importantes de precipitación (Figura 11.3).





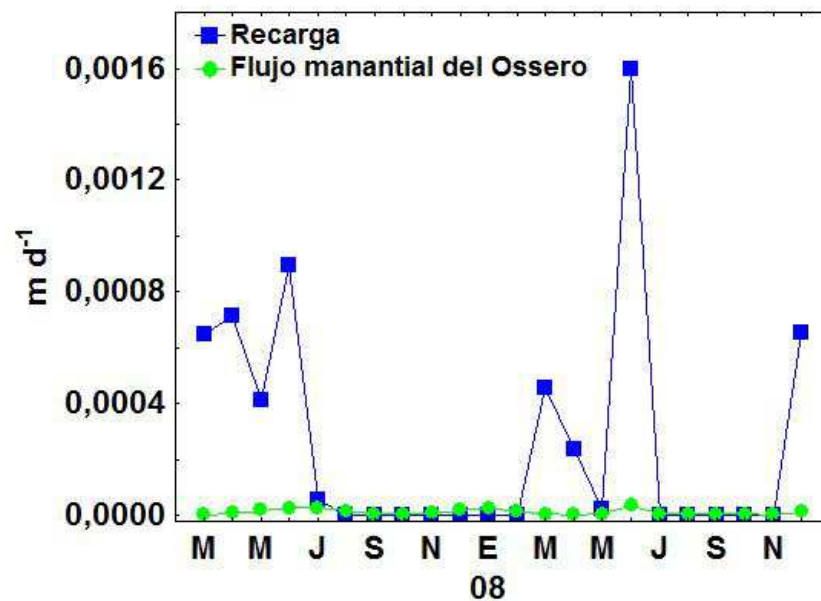
**Figura 11.3.** Relación entre la precipitación de la estación termopluviométrica de la Era Vieja (columnas) y el nivel piezométrico (líneas) en los pozos: a) Ossero; b) Besana; c) Chalet de Madera; d) La Serna; e) Peñarrubia; f) Sabinar-Navarros, todos ellos aledaños al sistema lagunar Conceja-Tomilla y medidos en los muestreos mensuales realizados durante los años 2007-2008.

Tras un periodo seco, en el que los niveles en el acuífero no alcanzan los puntos de descarga, los años lluviosos facilitan la reactivación de los puntos de drenaje (manantiales, arroyos, ríos, etc.) en un periodo corto de tiempo. El análisis del caudal del manantial del Ossero (valor medio  $47,8 \pm 35,1 \text{ l s}^{-1}$ ) muestra un tiempo medio de respuesta de dos meses desde los episodios de máxima pluviosidad, aunque se hayan medido también tiempos de respuesta de hasta seis meses, al inicio de este estudio, cuando los niveles piezométricos se encontraban muy por debajo del punto de vertido.



El caudal del arroyo del Ossero (valor medio  $175,8 \pm 120,8 \text{ l s}^{-1}$ ) alcanza su máximo entre seis y siete meses después de los eventos de máxima pluviosidad, aunque ambos presenten tendencias similares. En la Figura 11.4, se muestra el valor de la recarga frente a los flujos del manantial del Ossero y el arroyo del Ossero, en la que ya se han aplicado los tiempos de respuesta de 2 y 6 meses respectivamente.

a)



b)

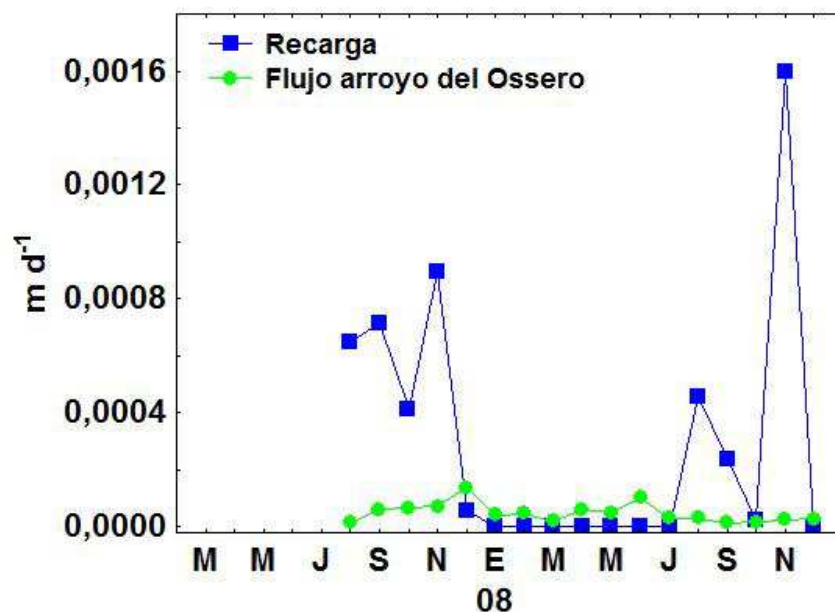


Figura 11.4. Valor de la recarga con respecto a los flujos de a) manantial del Ossero; y b) arroyo del Ossero. La recarga se ha representado con un tiempo de respuesta de dos meses en a) y de seis meses en b).

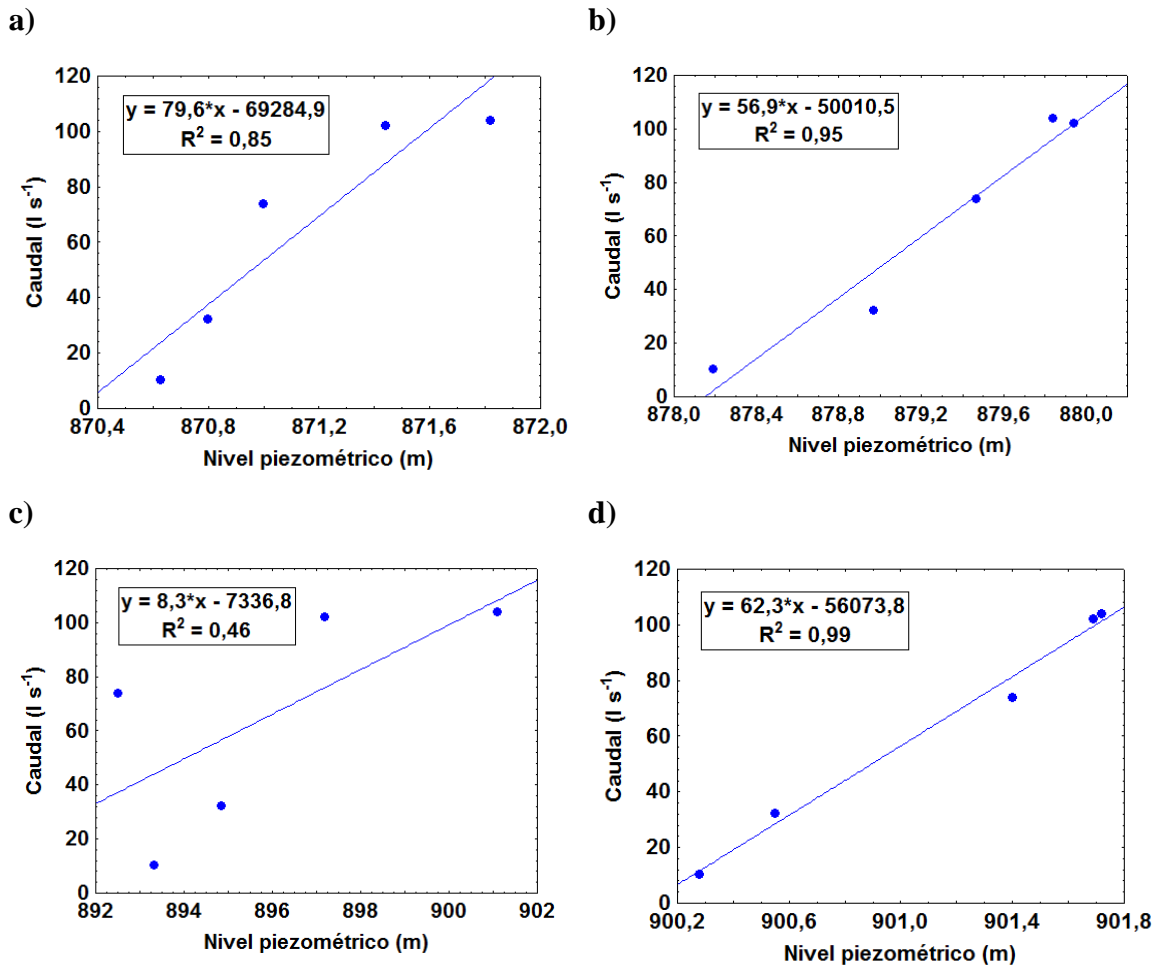
El flujo del manantial del Ossero (Figura 11.4a), en el que se ha tenido en cuenta el área que drena hacia el mismo, representa entre el 0,43 y el 22,38% (valor mediana: 8,18%) del valor de la recarga, aunque, puntualmente, representa el 48% durante los meses estivales (julio de 2007) en los que la recarga es muy baja. En un análisis anual, desde octubre de 2007 a septiembre de 2008, el caudal del manantial del Ossero supone un 6,5% del valor de la recarga.

Asimismo, el flujo del arroyo del Ossero (Figura 11.4b) equivale al 1,6 y 16,3% de la recarga mensual, pudiendo llegar a representar entre un 75 y un 230% del valor de la misma en meses con escasa recarga, como octubre de 2008 y diciembre de 2007 respectivamente. El caudal del arroyo del Ossero representa el 33% de la recarga anual.

El aumento de la recarga produjo la elevación de los niveles piezométricos, lo que conllevó un incremento en las reservas de agua del acuífero y la reactivación de los sistemas de drenaje, tales como el manantial del Ossero cuyo caudal aumentó de forma progresiva. En la Figura 11.5, se observa la relación entre el incremento de los niveles piezométricos en diferentes pozos del área de estudio y el aumento del caudal del manantial del Ossero. Solamente se han representado los puntos comprendidos entre marzo y julio de 2007, ya que corresponden a una serie positiva, tanto de aumento de las reservas del acuífero como de reactivación del manantial. El aumento de los niveles piezométricos de los pozos más cercanos, como el pozo de La Serna (Figura 11.5a) y el pozo PO-4 (pozo medido por la CHG, Figura 11.5b), se produjo casi simultáneamente al incremento del caudal del manantial, con coeficientes de determinación elevados de  $R^2=0,85$  y  $R^2=0,95$ . El tiempo de respuesta del manantial a los aumentos de los niveles piezométricos de pozos más alejados (PO-9 y PO-8) es mayor, entre uno y dos meses respectivamente (Figura 11.5d y c). La ubicación de los pozos PO-4, PO-8 y PO-9 se puede observar en la Figura 8.2, Capítulo VIII.

Por otra parte, la escorrentía superficial generada tras la reactivación de los puntos de drenaje vierte sus aguas a las lagunas, contribuyendo al almacenamiento de agua en las mismas y conectando hidráulicamente las lagunas Conceja y Tomilla. El manantial del Ossero cede sus aguas al arroyo del Ossero, principal aporte superficial de agua al sistema lagunar Conceja-Tomilla, con un retardo de entre 3-4 meses (Figura 11.6) desde que el caudal del manantial muestra el efecto de un episodio de máxima pluviosidad.

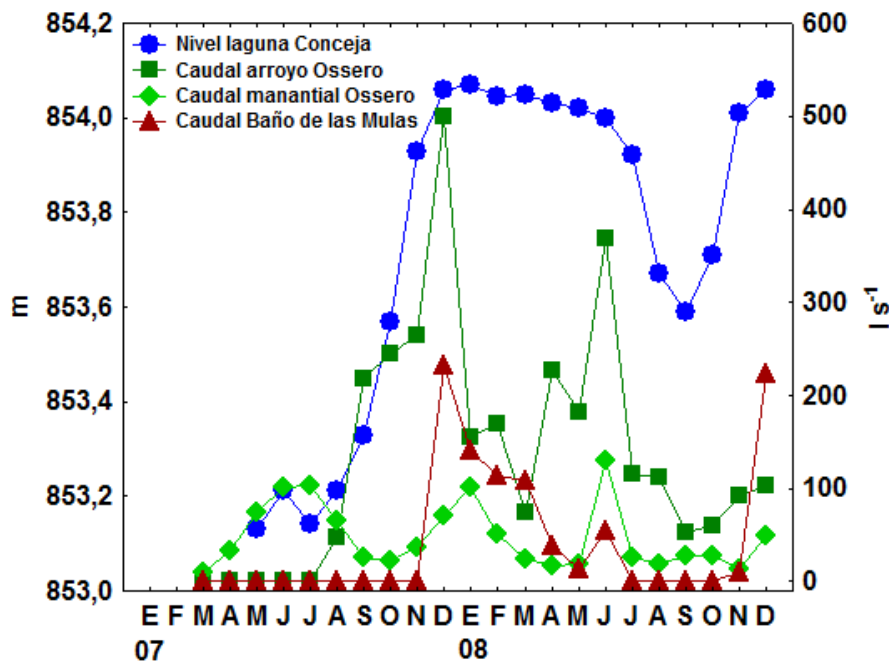
Que el caudal del arroyo del Ossero sea más elevado que el del manantial indica que recibe aportes de agua subterránea de forma difusa o puntual a lo largo de su cauce. El río Vadoblanco también ha llevado agua durante el periodo de estudio, si bien se infiltraba en el acuífero, tanto de forma difusa como a través de diversos sumideros kársticos presentes en el lecho del río, antes de alcanzar la laguna Conceja.



**Figura 11.5.** Relación entre el nivel piezométrico y el caudal del manantial del Ossero, desde marzo a julio de 2007 en los pozos a) La Serna (sin retardo); b) PO-4 (sin retardo); c) PO-8 (dos meses de retardo); y d) PO-9 (un mes de retardo).

Como se aprecia en la Figura 11.6, el nivel del sistema lagunar Conceja-Tomilla responde de forma inmediata a las entradas de agua desde el arroyo del Ossero a partir de agosto de 2007. El máximo caudal de entrada y el máximo nivel de la laguna se dan en diciembre de 2007, por lo que el retardo entre un evento de precipitación máxima

(mayo de 2007, Capítulo IV, Figura 4.5) y el máximo nivel en la laguna se estima en un periodo de siete meses.

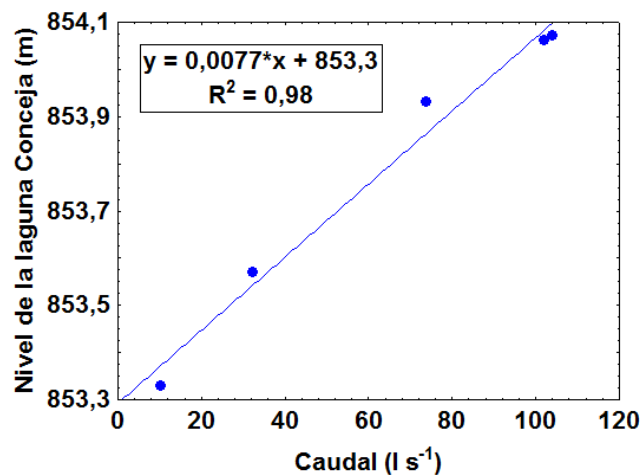


*Figura 11.6. Caudales de agua del manantial del Ossero y el arroyo del Ossero en relación al nivel de la laguna Conceja.*

En la Figura 11.7, se observa la correlación entre el caudal del manantial del Ossero y el nivel en la laguna Conceja, con un retardo de seis meses. Se han representado únicamente los puntos comprendidos entre septiembre de 2007 a enero de 2008, correspondiente a una serie positiva de llenado de la laguna. Se observa que el incremento de caudal del manantial del Ossero produce un aumento del nivel de la laguna, presentando una buena relación entre ambos ( $R^2=0,98$ ).

Tras alcanzar la laguna, el agua comienza a salir en diciembre de 2007 a través del canal del Baño de las Mulas. Entre diciembre de 2007 y junio de 2008, el nivel del sistema lagunar Conceja-Tomilla permanece casi constante (Figura 11.4). Sin embargo, a partir de julio hasta octubre de 2008, se interrumpen las salidas de agua a través del canal del Baño de las Mulas y el nivel de la laguna comienza a disminuir, aunque continúan las entradas de agua a través del arroyo del Ossero. Este hecho indujo a pensar en la

existencia de otras salidas de agua no visibles y, por tanto, no cuantificadas previamente.



*Figura 11.7. Relación entre el caudal del manantial del Ossero y el nivel de la laguna Conceja, con un retardo de seis meses.*

En el siguiente apartado se lleva a cabo un balance hídrico pormenorizado del conjunto lagunar Conceja-Tomilla.

### **XI.2.2. Balance hídrico del sistema lagunar Conceja-Tomilla**

La Figura 11.8 muestra esquemáticamente los términos utilizados en el balance hídrico realizado en el sistema lagunar Conceja-Tomilla, en el que se tienen en cuenta las entradas y salidas del sistema y el almacenamiento de agua en las lagunas. En la Tabla 11.1 se muestran los volúmenes mensuales de entradas y salidas de agua del sistema lagunar, el almacenamiento producido, así como el resultado del balance hídrico final. En este trabajo no se ha medido la transpiración, por lo que no se ha incluido en la realización del balance hídrico. Las entradas se producen por precipitación y a través de aportaciones superficiales y entradas difusas.

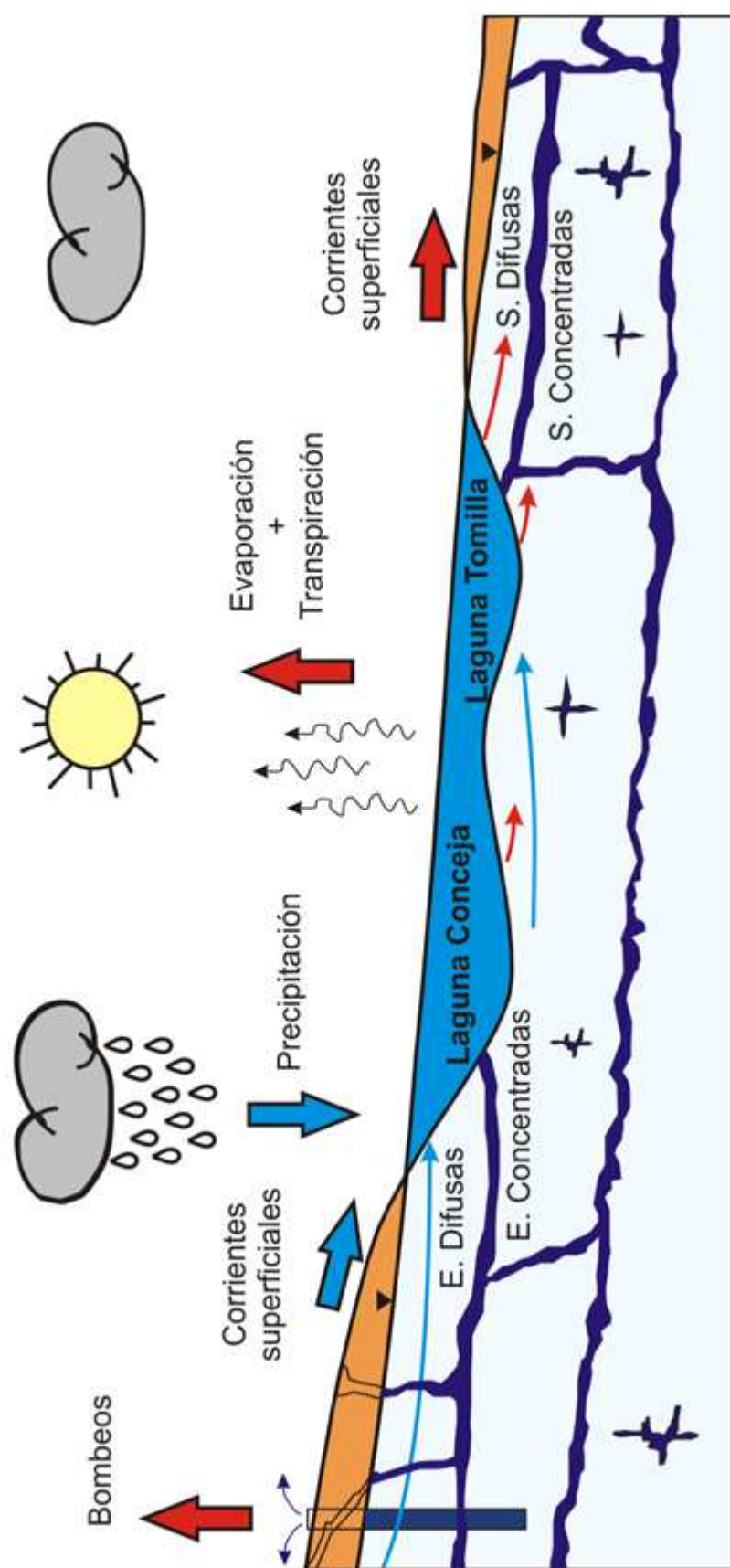


Figura 11.8. Esquema de los términos utilizados en el balance hídrico realizado en el sistema lagunar Conceja-Tomilla. E, entradas, representadas con flechas azules; S, salidas, representadas con flechas rojas.

ENTRADAS				SALIDAS		ALMACENAMIENTO		BALANCE
Precipitación	Arroyo del Osiero	Difusas cubeta	TOTAL	Evaporación	Canal Baño de las Mulas	TOTAL	Almacenamiento	Balance <sup>a</sup>
Ene-07	0,015	0	0,015	0,007	0	0,007	0	-0,008
Feb-07	0,015	0	0,015	0,024	0	0,024	0	0,009
Mar-07	0,016	0	0,016	0,033	0	0,033	0	0,017
Abr-07	0,029	0	0,029	0,038	0	0,038	0	0,009
May-07	0,043	0	0,043	0,058	0	0,058	0	0,015
Jun-07	0,005	0	0,005	0,079	0	0,079	0,030	0,103
Jul-07	0	0	0,000	0,102	0	0,102	0,000	0,102
Ago-07	0,015	0,129	0,145	0,083	0	0,083	0,026	-0,036
Sep-07	0,010	0,565	0,575	0,051	0	0,051	0,089	-0,435
Oct-07	0,010	0,655	0,665	0,028	0	0,028	0,089	-0,548
Nov-07	0,015	0,686	0,702	0,020	0	0,020	0,133	-0,548
Dic-07	0,003	1,337	1,340	0,007	0,621	0,628	0,048	-0,664
Ene-08	0,014	0,415	0,430	0,009	0,376	0,385	0,004	-0,041
Feb-08	0,011	0,410	0,422	0,017	0,273	0,291	0	-0,131
Mar-08	0,010	0,097	0,107	0,035	0,289	0,325	0,001	0,218
Abr-08	0,050	0,588	0,638	0,038	0,101	0,139	0	-0,500
May-08	0,022	0,485	0,508	0,042	0,038	0,080	0	-0,428
Jun-08	0,011	0,954	0,965	0,061	0,143	0,204	0	-0,761
Jul-08	0,001	0,302	0,303	0,086	0	0,086	0	-0,216
Ago-08	0	0,291	0,291	0,099	0	0,099	0	-0,192
Sep-08	0,010	0,138	0,148	0,045	0	0,045	0	-0,103
Oct-08	0,031	0,157	0,188	0,026	0	0,026	0,044	-0,118
Nov-08	0,025	0,241	0,266	0,004	0,023	0,027	0,111	-0,127
Dic-08	0,014	0,269	0,284	0,019	0,579	0,598	0,019	0,333

Tabla 11.1. Datos de los caudales de entrada, salida, almacenamiento y balance hídrico final para el conjunto lagunar Conceja-Tomilla. Los valores se dan en  $hm^3 \text{ mes}^{-1}$ . Los valores negativos del balance indican salidas de agua no identificadas; los valores positivos indican entradas de agua no identificadas.

Las entradas totales varían desde 0,005 a 1,340  $\text{hm}^3 \text{mes}^{-1}$ , habiéndose registrado las máximas en el mes de diciembre de 2007. El balance del sistema lagunar Conceja-Tomilla depende principalmente del caudal de entrada a través de la escorrentía superficial, que representa entre un 83,4 y un 99,7% de las entradas totales.

La precipitación (0,005-0,05  $\text{hm}^3 \text{mes}^{-1}$ ) no presenta valores elevados (Tabla 11.1), pero algunos meses constituye la única entrada importante de agua al sistema, como ocurre entre enero y julio de 2007.

Las entradas principales de agua a la laguna durante el periodo de estudio se han producido a través del arroyo del Ossero (0,097-1,337  $\text{hm}^3 \text{mes}^{-1}$ ) que, a su vez, recibe el agua procedente del manantial del Ossero, el cual permaneció activo durante dicho periodo. Tanto el agua del manantial y del arroyo del Ossero como la procedente del río Vadoblanco, se infiltra en parte en su camino hacia la laguna. En el caso del río Vadoblanco, permaneció seco durante los primeros meses del año 2007. Posteriormente, comenzó a llevar agua que se infiltraba después de la confluencia con el arroyo El Sabinar, por lo que nunca se llegó a completar la conexión superficial con la laguna Conceja. Esta infiltración de agua se relaciona con la presencia de diversas formas kársticas en esta zona, como sumideros y cavidades según se deduce en CEDEX (1997).

En lo que concierne a los caudales de entrada de agua subterránea a través de las cubetas de ambas lagunas, éstos presentan siempre valores positivos durante el periodo de estudio. Estas entradas subterráneas, aunque se caracterizan por valores muy pequeños (valor medio de  $15,7 \cdot 10^{-5} \pm 4,1 \cdot 10^{-5} \text{hm}^3 \text{mes}^{-1}$ ), son homogéneas. En CEDEX (1997) ya se reflejaba el hecho de que la laguna Conceja recibe aportes difusos de agua a través de su cubeta.

Las salidas de agua se producen a través de la evaporación y por la escorrentía superficial. La evaporación presenta valores comprendidos entre 0,004-0,102  $\text{hm}^3 \text{mes}^{-1}$  (Tabla 11.1) y constituye la única salida del sistema desde enero a noviembre de 2007 y de julio a octubre de 2008.

Las salidas de agua principales se producen a través del canal del Baño de las Mulas, en condiciones de flujo continuo, que representa entre 47-99%. El canal de conexión entre



las lagunas Conceja y Tomilla ha permanecido con agua durante todo el periodo de estudio. A partir del mes de septiembre de 2007 fue imposible proceder a su aforo, dado el elevado caudal que presentaba. El canal de salida situado en el Baño de las Mulas permaneció seco durante el primer año de estudio, por lo que se comenzó a medir su caudal a partir de diciembre de 2007 ( $0,023\text{--}0,621 \text{ hm}^3 \text{ mes}^{-1}$ ). Debido a la baja densidad de pozos activos alrededor de las lagunas (17 viviendas unifamiliares de ocupación únicamente estival y 1 negocio de hostelería) los bombeos se consideran despreciables. El volumen extraído se ha estimado en  $0,035 \text{ hm}^3 \text{ mes}^{-1}$  en los meses de verano, asumiendo 4 personas por vivienda y teniendo en cuenta una dotación media de  $170 \text{ l hab}^{-1} \text{ d}^{-1}$ .

No existen pérdidas difusas de agua por infiltración a través de las cubetas. En Montero (1994) se describen las lagunas Blanca, Conceja y Tomilla como lagunas ganadoras que reflejan directamente el nivel piezométrico del acuífero (Capítulo IV, Apartado IV.3).

Los datos de entradas y salidas totales, almacenamiento y balance hídrico se han representado gráficamente en la Figura 11.9, cuyo análisis permite destacar cuatro fases diferenciadas:

- Desde enero a julio de 2007, los caudales de entrada (Figura 11.9a) y salida (Figura 11.9b) son mínimos y se deben exclusivamente a la precipitación, la evaporación y el caudal difuso de entrada a través de las cubetas de ambas lagunas. Sin embargo, se observa un almacenamiento significativo de agua en las lagunas (Figura 11.9c) en el mes de junio de 2007.
- Desde agosto a diciembre de 2007, la laguna Conceja recibe aportes importantes de agua superficial a través del arroyo del Ossero. Como se observa en la gráfica de almacenamiento, estas entradas de agua se emplearon en rellenar ambas lagunas, cuyo nivel era muy bajo al inicio del periodo de estudio.
- A partir de diciembre de 2007 hasta junio de 2008, existe conexión hídrica completa entre ambas lagunas, dándose un flujo continuo de agua desde la entrada del arroyo del Ossero hasta la salida del Baño de las Mulas.

- Durante los meses estivales del año 2008, continuaban los aportes de agua a través del arroyo del Ossero, si bien cesaron las salidas a través del canal del Baño de las Mulas. Sin embargo, el agua aportada por el arroyo del Ossero no se vio reflejada en una variación en el almacenamiento. Esto refleja que existen salidas del sistema no cuantificadas, como se explicará posteriormente.
- Entre octubre y diciembre de 2008 se observa un aumento en el almacenamiento de las lagunas, producido por los aportes de agua a través del arroyo del Ossero, reanudándose las salidas de agua a través del canal del Baño de las Mulas durante los dos últimos meses del año.

En la Figura 11.9d, se muestra gráficamente el balance hídrico final, resultado de la variación de las entradas, las salidas y el almacenamiento de agua en las lagunas. Los valores representados en color azul son entradas no identificadas de agua al sistema, en los meses de junio y julio de 2007 y marzo y diciembre de 2008. Durante los primeros muestreos mensuales en la laguna, se detectó la presencia de un manantial subacuático, de pequeña entidad, situado en el borde de la laguna Conceja, próximo a la ubicación del Chalet de Madera. No se pudo aforar debido a problemas de accesibilidad al mismo. Sin embargo, este manantial puede ser responsable de las entradas no identificadas, sin descartar la existencia de otros pequeños manantiales en la cubeta o en los bordes de la laguna Conceja. Además, hay datos que corroboran la existencia de estos aportes de agua subacuáticos en la laguna Conceja, a partir de estudios sobre la composición isotópica de las lagunas (CEDEX, 2008).

Por otra parte, los valores en rojo de la Figura 11.9d representan salidas no identificadas de agua del sistema, producidas desde septiembre a diciembre de 2007, febrero de 2008 y el periodo comprendido entre abril y noviembre de 2008. Las pérdidas del conjunto lagunar Conceja-Tomilla identificadas en este estudio se estiman en un rango entre 40-256 l s<sup>-1</sup>, algo superiores a los calculados en CEDEX (1997), cuantificadas entre 42-123 l s<sup>-1</sup>. Dichas pérdidas corresponden a salidas concentradas a través de canales de disolución que podrían estar presentes en el vaso de la laguna Tomilla. También en CEDEX (1997) se explican así las salidas no identificadas.

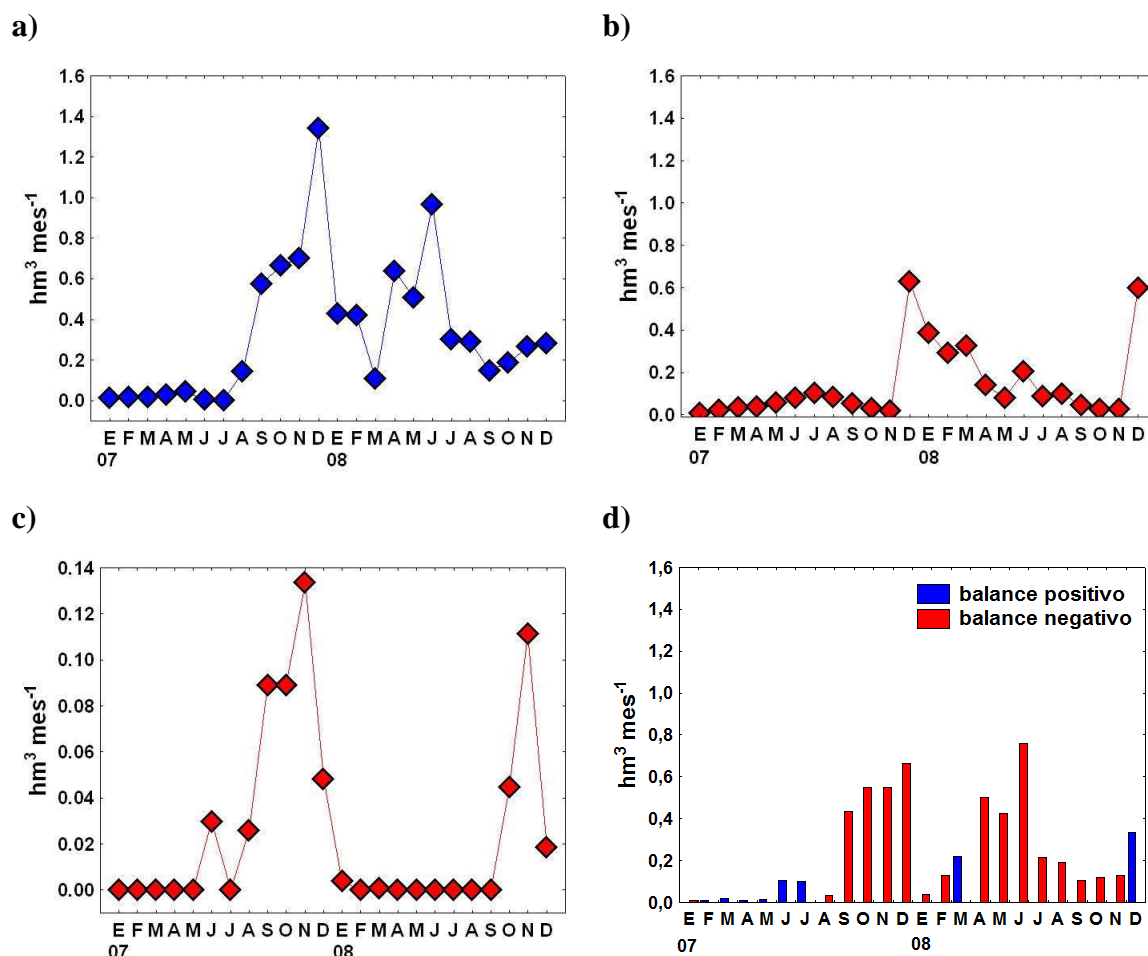


Figura 11.9. Representación gráfica de: a) caudales mensuales de entrada; b) caudales mensuales de salida; c) almacenamiento; y d) balance hídrico del conjunto lagunar Conceja-Tomilla para los años 2007 y 2008.

### XI.2.3. Limnología del nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla

Las concentraciones de nitrato (Figura 11.10) son superiores a  $50 \text{ mg l}^{-1}$  en todos los pozos y corrientes superficiales situados en la zona de cabecera del sistema lagunar Conceja-Tomilla (Figura 11.1). El pozo de La Serna, el más alejado y ubicado en plena zona agrícola, es el que muestra mayores concentraciones de nitrato ( $59,78 \pm 3,98 \text{ mg l}^{-1}$ ). Con concentraciones algo inferiores pero siguiendo tendencias similares están el pozo Ossero ( $58,77 \pm 5,22 \text{ mg l}^{-1}$ ) y el del Chalet del Madera ( $53,78 \pm 3,95 \text{ mg l}^{-1}$ ). Los tres pozos se ubican en zonas de descarga de áreas agrícolas. Según se demostró en el Capítulo VIII, Apartado VIII.3.2, el manantial del Ossero y el área aledaña a la cabecera

de la laguna Conceja están situados en la zona de avance de la pluma de contaminación por nitrato y están afectadas por la contaminación de origen agrícola, tal y como se demostró en el Capítulo X, Apartado X.1.2.

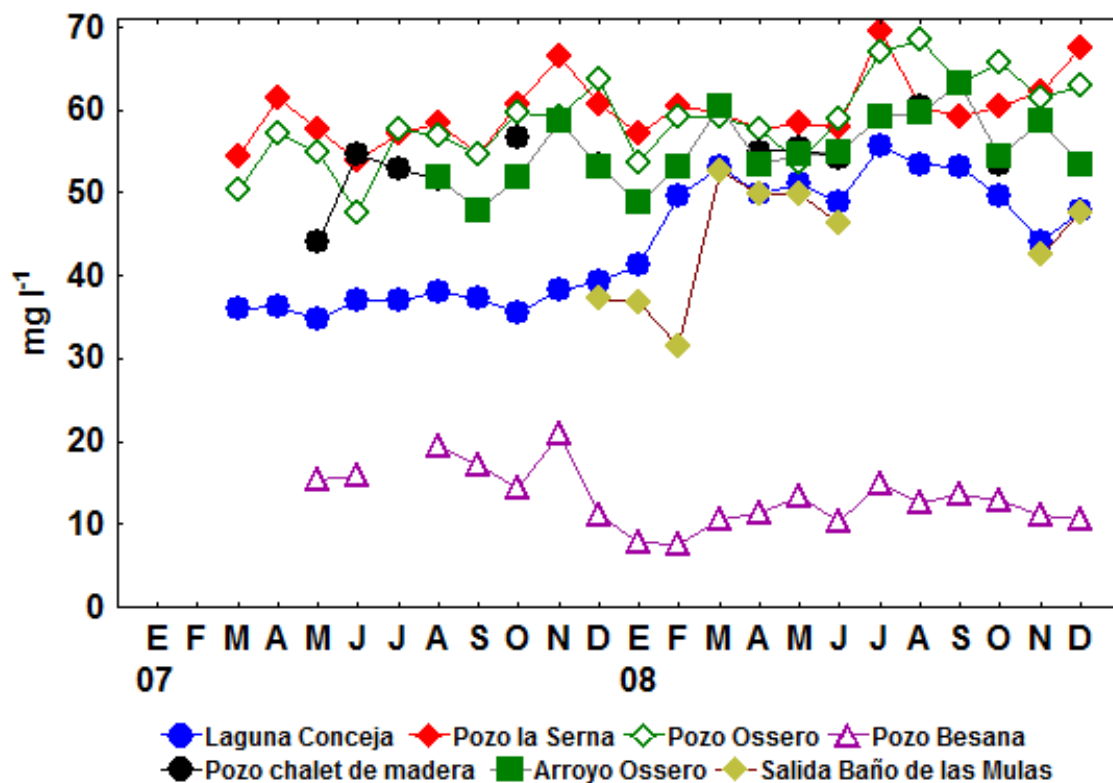


Figura 11.10. Evolución de la concentración de nitratos en la laguna Conceja y en los pozos y corrientes superficiales aledañas al conjunto lagunar Conceja-Tomilla.

El pozo Besana ubicado al norte, alejado del área de influencia agrícola, presenta concentraciones de nitrato inferiores ( $11,40 \pm 3,52 \text{ mg l}^{-1}$ ), no siendo en ningún caso superiores a  $21 \text{ mg l}^{-1}$  (Figura 11.10). Esto es debido a su ubicación en la zona más septentrional del sistema (Figura 11.1), alejada del área de influencia agrícola, tal y como se vio en el Capítulo VIII, Apartado VIII.3.2 (Figuras 8.14 y 8.20).

En la laguna Conceja, la concentración de nitrato presenta valores intermedios (promedio:  $43,95 \pm 7,23 \text{ mg l}^{-1}$ ) (Figura 11.10), que podría ser el resultado de una mezcla entre las líneas de flujo de agua subterránea procedentes de zonas agrícolas, con concentraciones altas de nitrato, y de otras de zonas no contaminadas del acuífero, con concentraciones de nitrato menores. Sin embargo, dado que el caudal aportado por las

entradas difusas de agua subterránea a través de la cubeta es mínimo en relación a otras entradas principales (Tabla 11.1), no parece que sea la razón principal. El arroyo del Ossero, que alimenta a la laguna Conceja, presenta concentraciones de nitrato más elevadas ( $55,16 \pm 4,22 \text{ mg l}^{-1}$ ) que el propio agua de la laguna, mientras que la corriente superficial de salida, Baño de las Mulas, presenta concentraciones más bajas ( $43,85 \pm 7,24 \text{ mg l}^{-1}$ ). Todo esto sugiere que las concentraciones de nitrato intermedias observadas en la laguna Conceja se deban a la presencia de procesos de desnitrificación en el sistema lagunar.

#### **XI.2.4. Retención de nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla**

El balance de masas de nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla se ha calculado siguiendo un esquema similar al del balance hídrico. Las entradas y salidas específicas de nitrógeno en ambas lagunas están representadas en la Figura 11.11.

En la Tabla 11.2 se muestran los datos de entradas y salidas totales de nitrógeno en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla. Las entradas principales se producen a través del arroyo del Ossero ( $1,6\text{-}16,5 \text{ Tm N mes}^{-1}$ ), constituyendo entre el 99,6 y el 99,9% de los aportes totales de nitrógeno a la laguna.

Si se compara la carga de nitrógeno total del arroyo del Ossero durante el año hidrológico 2007-2008 ( $80 \text{ Tm N a}^{-1}$ ) con respecto al total de fertilizantes aplicados en su cuenca de drenaje ( $366 \text{ Tm N a}^{-1}$ , utilizando el promedio anual de fertilizante aplicado,  $122 \text{ kg N ha a}^{-1}$ , Capítulo VIII, Apartado VIII.3.2) se obtiene que el arroyo del Ossero recibe el 22% del total de fertilizante aplicado.

La laguna Conceja recibe un porcentaje similar (23,5%) del total de fertilizante aplicado, coincidiendo con la cifra obtenida por Álvarez-Cobelas *et al.* (2010) (17-22%), respecto a la exportación de  $298 \text{ kg N km}^{-2} \text{ a}^{-1}$  en la subcuenca del Alto Guadiana, siendo la escorrentía superficial el factor dominante en el proceso.

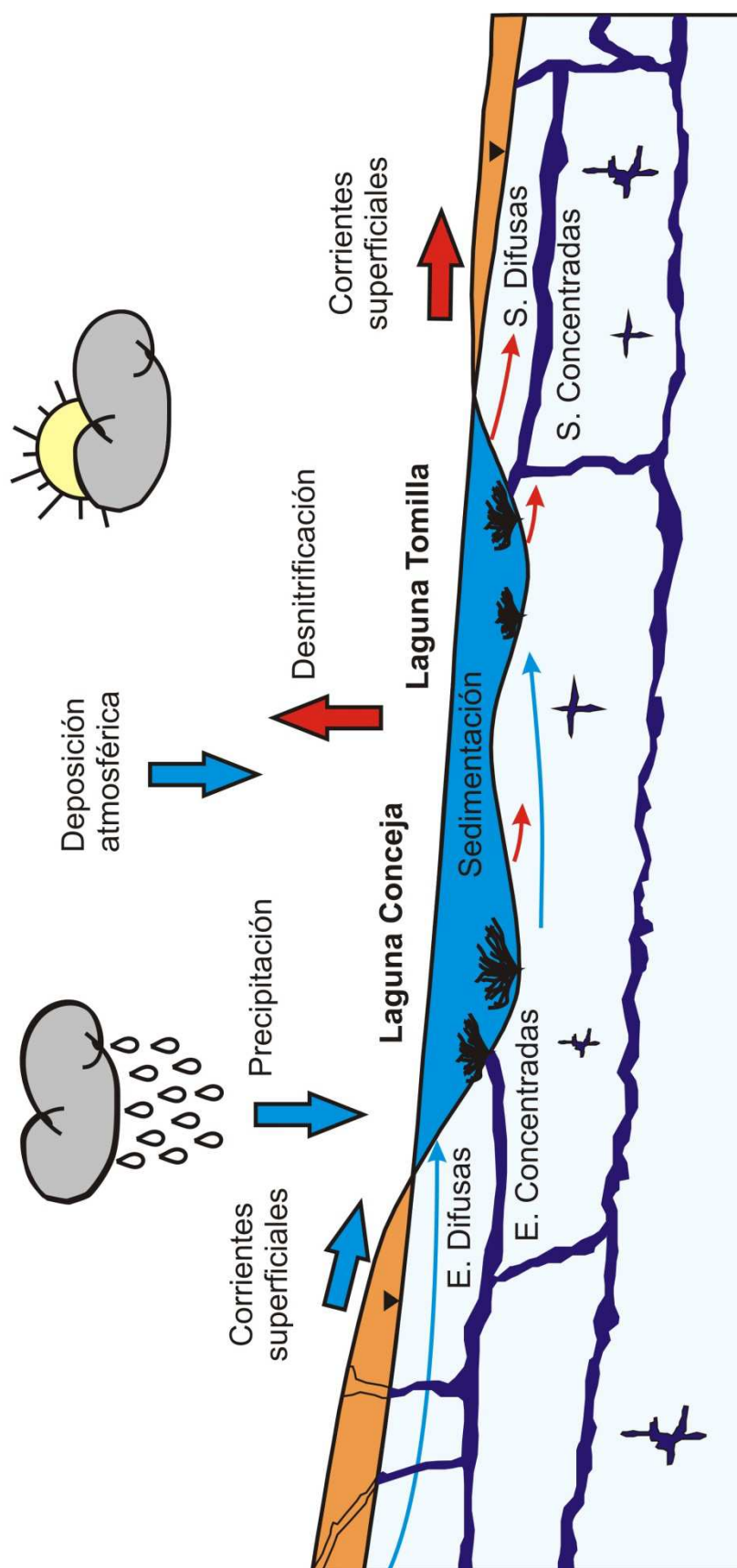


Figura 11.11. Esquema de los términos utilizados en el balance de masas de nitrógeno realizado para calcular la retención de nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla. E, entradas, representadas con flechas azules; S, salidas, representadas con flechas rojas. Las plantas presentes en el vaso de ambas lagunas son carófitos.

ENTRADAS				SALIDAS		RETENCIÓN DE NITRÓGENO						
Arroyo del Osiero		Caudal concent.	Dep. atm.	Difusas cubeta	TOTAL	Canal B. las Mulas	Caudal concent.	TOTAL	Almacen.	Balance	Sed. PON	Des.
Ene-07	0	0	0,0022		0,002	0	0	0		0,002	0	
Feb-07	0	0	0,0023		0,002	0	0	0		0,002	0	
Mar-07	0	0	0,0024	0,0037	0,006	0	0	0		0,006	0,5531	
Abr-07	0	0	0,0043	0,0016	0,006	0	0	0		0,006	0	
May-07	0	0	0,0064	0,0021	0,008	0	0	0		0,008	0,3647	
Jun-07	0	1,345	0,0008	0,0024	1,348	0	0	0	0,304	1,045	0	1,045
Jul-07	0	1,406	0	0,0026	1,409	0	0	0	0	1,409	0,1951	1,214
Ago-07	1,566	0	0,0023	0,0027	1,571	0	0	0	0,258	1,313	0,3835	0,929
Sep-07	6,788	0	0,0015	0,0026	6,792	0	3,622	3,622	0,801	2,369	1,2313	1,137
Oct-07	8,419	0	0,0015	0,0032	8,424	0	4,782	4,782	0,869	2,773	0,2705	2,502
Nov-07	8,079	0	0,0023	0,0040	8,085	0	5,178	5,178	1,261	1,646	0,6661	0,980
Dic-07	16,553	0	0,0005	0,0043	16,558	6,060	6,482	12,542	0,480	3,535	6,9587	0
Ene-08	5,306	0	0,0021	0,0035	5,311	3,475	0	3,475	0,042	1,795	0,1386	1,656
Feb-08	5,269	0	0,0017	0,0041	5,275	2,961	1,419	4,379	0	0,895	2,5878	0
Mar-08	2,830	2,735	0,0015	0,0040	5,571	3,613	0	3,613	0,009	1,949	0	1,949
Abr-08	7,542	0	0,0075	0,0040	7,554	1,221	6,030	7,251	0	0,303	0,0444	0,258
May-08	6,076	0	0,0033	0,0043	6,084	0,443	5,015	5,458	0	0,626	0,7415	0
Jun-08	12,410	0	0,0016	0,0041	12,415	1,578	8,418	9,996	0	2,419	0,4966	1,923
Jul-08	4,231	0	0,0001	0,0046	4,236	0	2,797	2,797	0	1,439	0,0633	1,376
Ago-08	4,504	0	0,0000	0,0038	4,508	0	2,337	2,337	0	2,171	0,3647	1,806
Sep-08	2,060	0	0,0016	0,0031	2,065	0	1,229	1,229	0	0,836	0,8734	0
Oct-08	2,500	0	0,0047	0,0039	2,508	0	1,455	1,455	0,591	0,463	0,5908	0
Nov-08	3,671	0	0,0037	0,0039	3,679	0,270	1,470	1,740	1,443	0,496	0,1575	0,339
Dic-08	4,246	4,738	0,0021	0,0043	8,991	7,222	0	7,222	0,251	1,518	0	1,518

Tabla 11.2. Balance de masas de nitrógeno para el conjunto lagunar Conceja-Tomilla. Los valores están en  $Tm\ N\ mes^{-1}$ . Las entradas se dan a través del arroyo del Osero, caudal de tipo concentrado (concent.), deposición atmosférica (Dep. atm.) y entradas difusas por la cubeta. Las salidas se producen a través del canal del Baño de las Mulas y caudal de tipo concentrado (concent.), permaneciendo el nitrógeno almacenado en la laguna (Almacen.) o retenido por sedimentación del nitrógeno orgánico particulado (Sed. PON) y desnitrificación (Des.).

En otras cuencas semiáridas del mundo, la exportación de nitrógeno también representa aproximadamente el 15% de las entradas totales de nitrógeno, como en la cuenca baja del río Oglio de la llanura del río Po al norte de Italia (Soana *et al.*, 2011), en el acuífero aluvial del valle del río Mississippi (Welch *et al.*, 2011) y en otras partes del mundo (Álvarez-Cobelas *et al.*, 2008).

Los aportes de nitrógeno procedentes de entradas no identificadas de agua (cuantificadas en el balance hídrico) suponen el 100% de los aportes de nitrógeno en junio y julio de 2007 y el 50% en marzo y diciembre de 2008 (Tabla 11.2). Las entradas de nitrógeno por fijación de  $N_2$  por bacterias y algas se consideran despreciables. Las entradas de nitrógeno a partir de las entradas difusas de agua subterránea por la cubeta son mínimas y homogéneas, con un valor medio de  $0,0035 \pm 0,0008 \text{ Tm N mes}^{-1}$ . Del mismo modo, las entradas de nitrógeno producidas por deposición atmosférica (valor medio de  $0,002 \pm 0,0018 \text{ Tm N mes}^{-1}$ ) representan un valor muy pequeño del total de entradas de nitrógeno. Este valor medio es comparable a las  $0,0035 \text{ Tm N mes}^{-1}$  de deposición atmosférica de nitrógeno calculadas por Álvarez-Cobelas *et al.* (2010) en la estación de aforos de La Cubeta, en la parte baja de las lagunas de Ruidera.

Las principales salidas de nitrógeno corresponden a las pérdidas de caudal no identificadas de la laguna Tomilla ( $1,2\text{-}8,4 \text{ Tm N mes}^{-1}$ ), seguidas de las pérdidas a través de la corriente superficial del canal del Baño de las Mulas ( $0,3\text{-}7,2 \text{ Tm N mes}^{-1}$ ). Esto indica que la exportación de nitrógeno mediante el transporte advectivo es el proceso dominante cuando existe un flujo continuo de agua entre las entradas y las salidas del sistema fluvio-lacustre, frente a los procesos biogeoquímicos del nitrógeno producidos dentro del mismo.

A pesar que la mayor parte del nitrógeno que recibe el sistema lagunar es exportado aguas abajo mediante el transporte de tipo advectivo (Tabla 11.2), el sistema lagunar es capaz de retener parte de ese nitrógeno. En la Figura 11.12 se muestra el balance de entradas y salidas de nitrógeno en la laguna teniendo en cuenta el almacenamiento de nitrógeno en la misma. Durante el verano de 2007 (junio, julio y agosto) no existieron salidas de nitrógeno del sistema, por lo que éste se almacenó en la laguna. Parte de ese nitrógeno podría haber sido eliminado mediante sedimentación y desnitrificación, pero el método del balance de masas no permite cuantificarlo de forma precisa, dado que no



hubo salidas de nitrógeno durante dichos meses. A partir de septiembre, se observa que las salidas de nitrógeno del sistema son inferiores a las entradas, por lo que existe retención de nitrógeno. Durante los meses de invierno y primavera, el balance entre entradas y salidas de nitrógeno sigue una tendencia aproximadamente paralela. Sin embargo, durante los meses estivales de 2008 de nuevo las entradas de nitrógeno superan a las salidas, por lo que la retención en el sistema lagunar es más elevada.

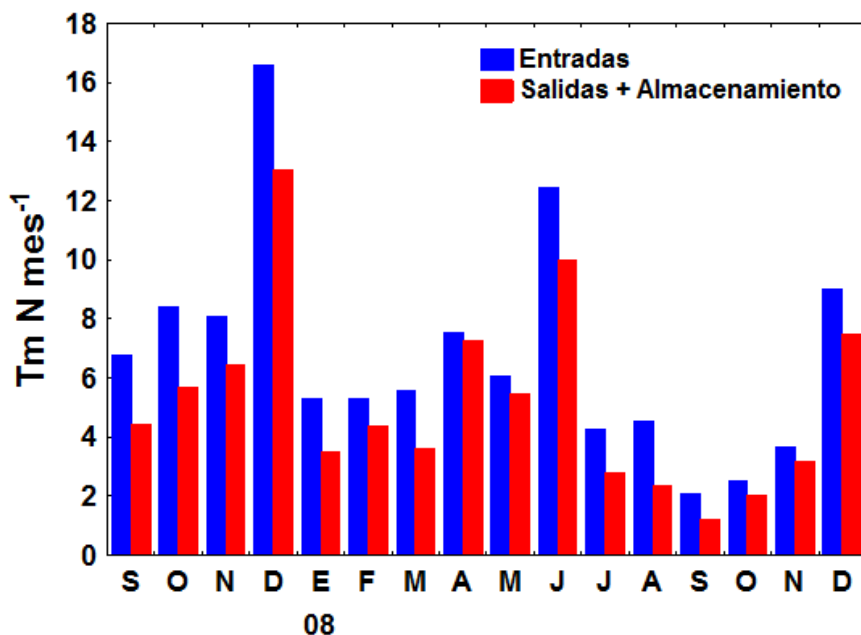


Figura 11.12. Entradas y salidas de nitrógeno teniendo en cuenta el almacenamiento de nitrógeno en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla.

La retención de nitrógeno calculada varía entre 0,30-3,54 Tm N mes<sup>-1</sup>, lo que representa entre un 4-48% (valor medio 25%) de nitrógeno retenido con respecto a las entradas totales en el sistema lagunar (Figura 11.13).

Estos datos son inferiores a los obtenidos por Piña-Ochoa (2007), en los que la retención de nitrógeno supone un 55% de las entradas totales a la laguna Colgada, y por Jensen *et al.* (1990), que encontraron un porcentaje medio de retención de nitrógeno del 43% en 69 lagos daneses. Sin embargo, encajan con los resultados obtenidos por Saunders & Kalff (2001a), los cuales hallaron un valor medio del 35% de retención de nitrógeno en diferentes lagos de Europa y América.

De acuerdo con la Figura 11.13, la retención de nitrógeno presenta una variación estacional. Los valores más bajos se obtuvieron en primavera y otoño, con porcentajes de retención inferiores al 30% de las entradas totales. En verano, la retención de nitrógeno fue más elevada, suponiendo entre el 30-48% de las entradas totales.

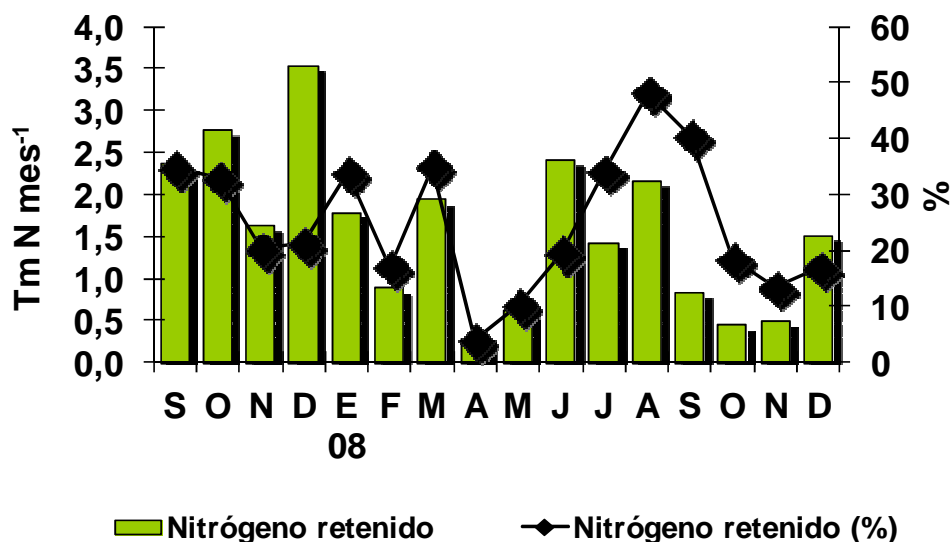


Figura 11.13. Variación estacional en los valores de retención de nitrógeno en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla.

#### XI.2.5. Procesos involucrados en la retención de nitrógeno y sus factores de control

La Tabla 11.3 muestra que la retención de nitrógeno es dependiente de las entradas totales de nitrógeno ( $r = 0,70$ ) y, por ende, del caudal de entrada ( $r = 0,59$ ). Además, se intuye que la retención de nitrógeno aumenta cuando disminuye el valor de la descarga de agua ( $r = -0,40$ ). Diversos estudios han demostrado que la retención de nitrógeno varía en función de diversas características limnológicas del lago, como la profundidad y el volumen del mismo, el tiempo de retención del agua y la concentración de nitrógeno del lago (Jensen *et al.*, 1992), además del oxígeno disuelto (Molot & Dillon, 1993). Se han realizado incluso modelizaciones mediante regresiones múltiples teniendo en cuenta estos parámetros (Windolf *et al.*, 1996).

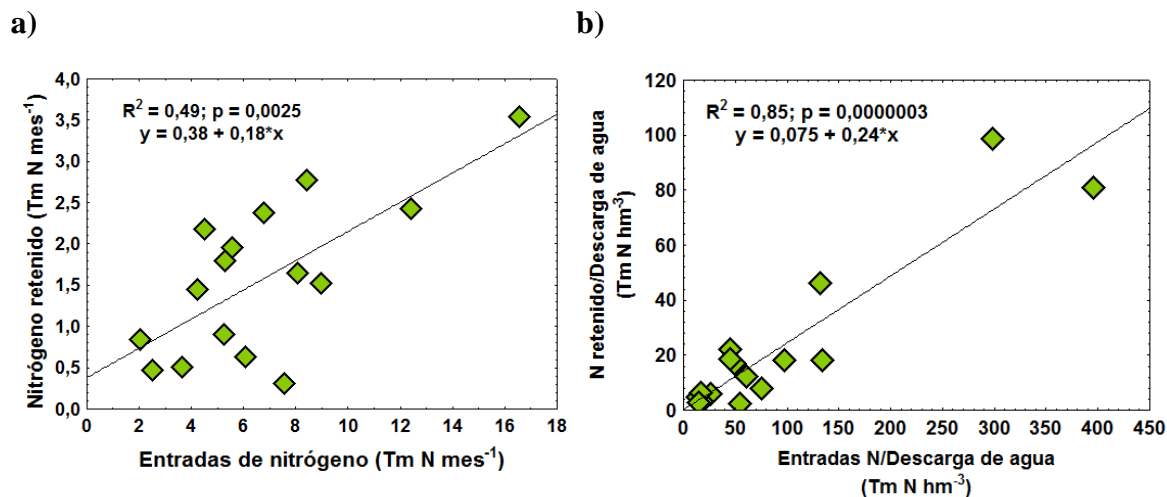
En la Tabla 11.3, se observa que la única variable relacionada con la retención de nitrógeno es la concentración de  $\text{NO}_3^-$  en la laguna ( $r = -0,59$ ), ya que dicha concentración disminuye al ser eliminado el nitrato del sistema lagunar a través de los principales mecanismos de retención de nitrógeno, como la desnitrificación ( $r = 0,58$ ) o la sedimentación ( $r = 0,43$ ).

	Retención de N (t N mes <sup>-1</sup> )	Desnitrificación (t N mes <sup>-1</sup> )	Sedimentación (t N mes <sup>-1</sup> )
Retención de N (t N mes <sup>-1</sup> )	1,00		
Desnitrificación (t N mes <sup>-1</sup> )	<b>0,58*</b>	1,00	
Sedimentación (t N mes <sup>-1</sup> )	0,43	-0,46	1,00
Caudal de entrada (hm <sup>3</sup> )	<b>0,59*</b>	-0,04	<b>0,68*</b>
Flujo de N de entrada (t N mes <sup>-1</sup> )	<b>0,70*</b>	0,07	<b>0,62*</b>
Caudal de descarga (hm <sup>3</sup> )	-0,40	-0,16	-0,16
Tiempo de residencia del agua (mes)	0,16	0,30	-0,24
$\text{NO}_3^-$ laguna (mg l <sup>-1</sup> )	<b>-0,59*</b>	-0,35	-0,18
OD laguna (mg l <sup>-1</sup> )	-0,20	-0,39	0,26
COD laguna (mg l <sup>-1</sup> )	-0,02	0,09	-0,10
Profundidad de la laguna (m)	0,13	0,04	0,22
Volumen laguna (m <sup>3</sup> )	-0,26	-0,26	0,13
Temperatura laguna (°C)	-0,01	0,07	-0,23
pH laguna	-0,02	-0,27	0,34

*Tabla 11.3. Coeficientes de correlación entre la retención de nitrógeno, la desnitrificación y la sedimentación y diferentes variables limnológicas para el conjunto lagunar Conceja-Tomilla. El \* representa las diferencias estadísticamente significativas al nivel  $p < 0,05$ . Las siglas indican: OD, oxígeno disuelto; COD, carbono orgánico disuelto.*

El cálculo anterior también se ha realizado teniendo en cuenta un desfase temporal de un mes, teniendo en cuenta el tiempo de residencia del agua en la laguna, no encontrándose relaciones estadísticamente significativas entre dichas variables e incluso empeorando las obtenidas en la Tabla 11.3. La Figura 11.14a muestra la relación entre el flujo de entrada de nitrógeno y el nitrógeno retenido, donde se observa que el coeficiente de determinación es bajo ( $R^2 = 0,49$ , coeficiente de correlación  $r = 0,7$ ). La retención de nitrógeno se ve favorecida cuando disminuye la descarga, al aumentar el tiempo de residencia del agua. Por ello, de acuerdo con Saunders & Kalff (2001a), se han homogenizado los datos de la Figura 11.14a dividiendo ambos ejes por las descargas de agua mensuales (Figura 11.14b), obteniéndose una buena relación entre las entradas de nitrógeno y el nitrógeno retenido en la laguna ( $R^2 = 0,85$ ,  $r = 0,92$ ). Esta relación ha sido establecida en numerosos estudios tales como Fleischer & Stibe (1991)

( $R^2=0,94$ ), Özen *et al.* (2010) y Saunders & Kalff (2001a) ( $R^2=0,92$ ) quienes comprobaron que las entradas de nitrógeno son un excelente indicador de las retenciones de nitrógeno en lagos, ríos y humedales europeos.

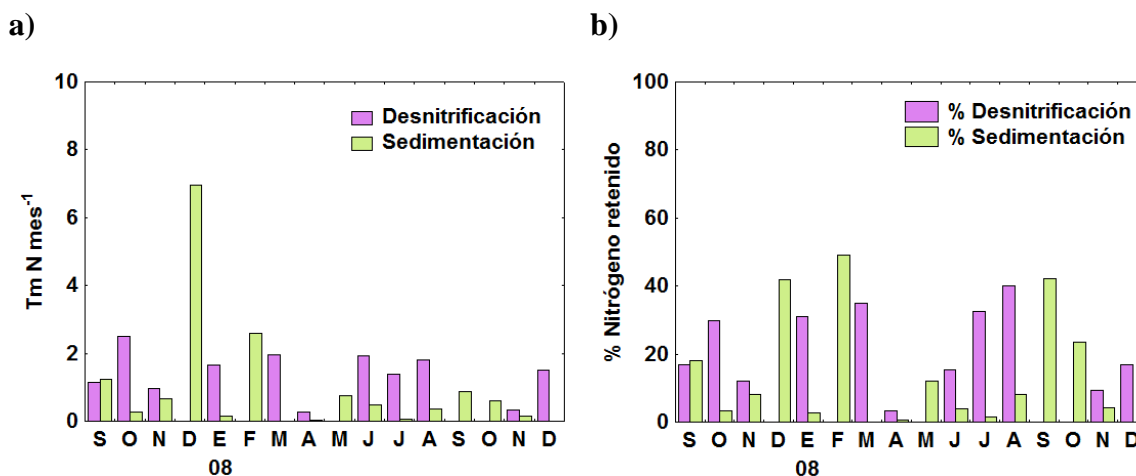


**Figura 11.14.** Gráficos mostrando: a) relación entre las entradas de nitrógeno y el nitrógeno retenido en la laguna; b) relación entre las entradas de nitrógeno y la retención de nitrógeno tamponadas por el valor de la descarga mensual en el complejo lagunar Conceja-Tomilla.

La retención de nitrógeno en ecosistemas acuáticos se debe a tres factores: la desnitrificación, la sedimentación y la toma de nutrientes por las plantas acuáticas (Saunders & Kalff, 2001a). La desnitrificación se considera la principal vía de eliminación de nitrógeno en lagos, ríos y humedales. Saunders & Kalff (2001a) calcularon que, de media, el 63% de la retención total de nitrógeno se debe a desnitrificación, mientras la sedimentación es responsable del 37% en diferentes lagos de Europa y América. Piña-Ochoa (2007) obtuvo que aproximadamente el 84% del nitrógeno retenido en la cercana laguna Colgada era eliminado por desnitrificación, mientras que el 16% restante es sedimentado.

En el conjunto lagunar Conceja-Tomilla, la desnitrificación (promedio:  $1,0 \pm 0,9$  Tm N mes<sup>-1</sup>, Figura 11.15a) es la principal vía de eliminación de nitrógeno (48-96%), lo que se deduce de la aceptable correlación entre ambas variables ( $r=0,58$ ), (Tabla 11.3). La sedimentación (promedio:  $0,9 \pm 1,7$  Tm N mes<sup>-1</sup>, Figura 11.15a) es responsable de la eliminación de entre 4-52% del nitrógeno retenido, aunque pueda suponer el 100% en algunos meses (diciembre de 2007, febrero, mayo, septiembre y octubre de 2008). En la

Tabla 11.3 se observa que la sedimentación presenta un valor de correlación menor que el de la desnitrificación ( $r=0,43$ ).



**Figura 11.15.** Gráficos mostrando: a) valores mensuales de los procesos de desnitrificación y sedimentación en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla; b) porcentaje de eliminación de nitrógeno por desnitrificación y sedimentación en relación a las entradas totales de nitrógeno.

La toma de nutrientes por las plantas acuáticas se considera despreciable, dada la baja presencia de carófitos y vegetación asociada en el fondo lagunar durante el periodo de muestreo.

En el conjunto lagunar Conceja-Tomilla la desnitrificación fue capaz de eliminar entre un 3-40% de las entradas totales de nitrógeno a la laguna (valor medio 20%), mientras que la sedimentación eliminó entre 0,6-49% (valor medio 16%), (Figura 11.15b). Sin embargo, Piña-Ochoa (2007) atribuye sólo un valor de un 8% de media a la eliminación de nitrógeno por sedimentación en la laguna Colgada con respecto a las entradas totales de nitrógeno a la misma, mientras que un 47% sería eliminado por desnitrificación (lo que duplica los valores obtenidos en este estudio).

Diversos factores influyen en el proceso de desnitrificación. Las bacterias desnitrificantes son sensibles a concentraciones elevadas del ión hidrógeno, por lo que la población bacteriana decrece a pH ácidos. El rango óptimo de pH para el desarrollo de las comunidades bacterianas se encuentra comprendido entre 7,0 y 8,2. En el sistema lagunar Conceja-Tomilla, el valor medio del pH medido durante el periodo de estudio

es de  $7,77 \pm 0,19$ , lo cual implica condiciones favorables para la desnitrificación. Al no existir diferencias significativas en el valor del pH a lo largo del periodo de estudio, las variaciones en la desnitrificación no parecen estar controladas por esta variable ( $r = -0,27$ , Tabla 11.3).

Además, la desnitrificación se ve favorecida en un rango de temperaturas de 25-30°C, reduciéndose la tasa de desnitrificación a temperaturas inferiores hasta anularse completamente al alcanzar los 2°C. La temperatura medida durante el periodo de estudio en la laguna Conceja se situó entre 5,60 - 26,03°C, alcanzándose los valores máximos y mínimos en agosto de 2008 y diciembre de 2008 respectivamente. Pese a que, en líneas generales, la desnitrificación es mayor en verano y otoño, y menor en invierno, no se ha encontrado una correlación estadísticamente significativa con respecto a la temperatura del agua ( $r = 0,07$ , Tabla 11.3).

En este estudio, no existen factores que expliquen el proceso de desnitrificación calculado mediante el método del balance de masas de nitrógeno. Se intuye que este proceso se ve favorecido cuando aumenta el tiempo de residencia del agua ( $r = 0,30$ ) y ante la presencia de concentraciones bajas de oxígeno disuelto. La condición anaerobia en el agua es necesaria para que se produzca el proceso de desnitrificación ( $r = -0,39$ ), disminuyendo así la concentración de nitrato en la laguna ( $r = -0,35$ , Tabla 11.3).

Con respecto a la tasa de sedimentación de PON, Piña-Ochoa *et al.* (2006b) encontraron que no está relacionada ni con la sedimentación planctónica ni con la mineral, mientras que podría deberse a la descomposición de los carófitos presentes en el fondo lagunar y a los flujos de nitrógeno de entrada. Además, relacionaron la tasa de sedimentación con la concentración de PON en la laguna Colgada (Parque Natural de las Lagunas de Ruidera), a partir de cuya recta de regresión lineal se ha calculado la tasa de desnitrificación en el sistema lagunar Conceja-Tomilla.

Las tasas de sedimentación en el sistema lagunar Conceja-Tomilla varían entre 3,88 a 588  $\text{mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , con un valor medio de 65,8  $\text{mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . Estas tasas son similares a las tasas medias obtenidas en la laguna Colgada (9-90  $\text{mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) o en otros lagos del mundo (2-180  $\text{mg N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) (Piña-Ochoa *et al.*, 2006b). Al igual que en el caso de la retención de nitrógeno, la sedimentación parece que aumenta cuanto mayor es el flujo

de nitrógeno de entrada a la laguna ( $r = 0,62$ , Tabla 11.3), lo que indicaría que una parte importante del PON es de origen alóctono, dada la baja presencia de carófitos en el fondo lagunar durante el periodo de estudio y el nulo crecimiento de macrófitos y/o algas en los *cores* durante el tiempo de incubación. Los meses en los que el proceso adquiere mayor importancia que la desnitrificación son diciembre de 2007 y febrero, mayo, septiembre y octubre de 2008. En esos meses, la descarga de agua de la laguna a través del canal del Baño de las Mulas presentó valores más bajos que los meses anteriores. Sin embargo, no se ha obtenido una correlación estadísticamente significativa de la sedimentación ni con la descarga de agua del sistema lagunar ( $r = -0,16$ ), ni con el tiempo de residencia del agua en la laguna ( $r = -0,24$ ) (Tabla 11.3). Piña-Ochoa *et al.* (2006b) sí que encontraron una relación entre el flujo de sedimentación y el tiempo de residencia del agua, aunque con un coeficiente de determinación bajo ( $R^2 = 0,40$ ). Sugieren que el flujo de sedimentación podría estar controlado por otros factores como la estructura trófica, la composición de las especies planctónicas o los niveles de productividad en la laguna.

Dado que la descarga de agua del sistema parece ser un factor limitante en los procesos involucrados en las transformaciones de nitrógeno en sistemas acuáticos semiáridos, se han homogeneizado todos los valores con respecto al valor de la descarga mensual (Tabla 11.4).

	Retención N/D (t N hm <sup>-3</sup> )	Desnitrificación/D (t N hm <sup>-3</sup> )	Sedimentación/D (t N hm <sup>-3</sup> )
Retención N/D (t N hm <sup>-3</sup> )	1		
Desnitrificación/D (t N hm <sup>-3</sup> )	<b>0,98*</b>	1	
Sedimentación/D (t N hm <sup>-3</sup> )	<b>0,61*</b>	0,45	1
Tiempo de residencia del agua (mes)	<b>0,86*</b>	<b>0,80*</b>	<b>0,71*</b>
Entradas totales N/D (t N hm <sup>-3</sup> )	<b>0,97*</b>	<b>0,94*</b>	<b>0,63*</b>

*Tabla 11.4. Coeficientes de correlación entre la retención de nitrógeno, la desnitrificación y la sedimentación divididas entre el valor de la descarga (D), en relación a diferentes variables en el conjunto lagunar Conceja-Tomilla. El \* representa las diferencias estadísticamente significativas al nivel  $p < 0,05$ .*

En ésta, se observa que tanto la retención de nitrógeno, como la desnitrificación y la sedimentación se ven favorecidas por la existencia de flujos elevados de entrada de

nitrógeno a la laguna y también, a medida que aumenta el tiempo de residencia del agua, con factores de correlación estadísticamente significativos en todos los casos.

### **XI.3. CICLO DEL NITRÓGENO EN LA INTERFASE AGUA-SEDIMENTO**

En la laguna Conceja, el nitrógeno está presente en forma orgánica, nítrica y amoniacal ionizada. Los procesos principales a los que se ve sometido (desnitrificación, amonificación y nitrificación, Capítulo II, Apartado II.3) transforman las diferentes formas del nitrógeno en la laguna y dan lugar a lo que se conoce como el ciclo o cascada del nitrógeno. En los sistemas lagunares, estos procesos suelen producirse en el fondo lagunar, a menudo en la interfase agua-sedimento.

Las bacterias desnitrificantes requieren de la presencia de un medio anaerobio para transformar las formas oxidadas del nitrógeno ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) en formas reducidas como óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) o nitrógeno molecular ( $\text{N}_2$ ), que es gaseoso. Los estados de anoxia se ven acentuados en el agua intersticial de los sedimentos en la interfase agua-sedimento, aunque, como en todos los sistemas lagunares, también influyen otros factores como la actividad fotosintética, la materia orgánica en descomposición, el consumo de oxígeno por las bacterias y el grado de mezcla inducido por el viento.

La amonificación (mineralización de N) transforma el nitrógeno orgánico en nitrógeno amoniacal mediante mecanismos como la oxidación de la materia orgánica. Ésta se produce mediante bacterias heterótrofas, que actúan tanto en condiciones aerobias como anaerobias. La materia orgánica se acumula en el fondo lagunar tras la muerte de los organismos, por lo que este proceso también se encuentra asociado a la interfase agua-sedimento.

En cuanto a la nitrificación, consiste en la oxidación de las formas más reducidas de nitrógeno (amonio) a formas más oxidadas como nitrito y nitrato. Este proceso ocurre únicamente en condiciones aerobias por lo que está limitado a la presencia de oxígeno, pero también requiere concentraciones apreciables de amonio. Igual que la amonificación, está asociada al fondo lagunar, aunque más específicamente a la parte más superficial de la interfase agua-sedimento.

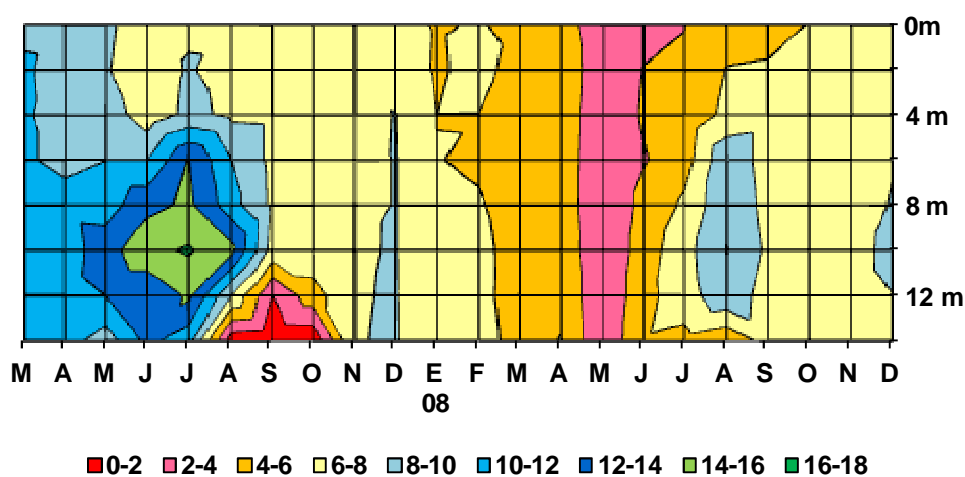


Durante el periodo de estudio, la concentración de oxígeno disuelto en la columna de agua de la laguna Conceja ha presentado un perfil decreciente, en el que los valores mínimos se han dado en el fondo lagunar, sobre todo en verano (Figura 11.16a) cuando la laguna presenta estratificación térmica estival (Figura 11.16b). En las Figuras 11.16, 11.17 y 11.18 se observa que la laguna presenta características muy diferentes entre el periodo marzo-diciembre de 2007, cuando su nivel de agua era bajo y no existía conexión hídrica superficial entre las lagunas, y el periodo enero-diciembre de 2008, cuando existía un caudal continuo de entradas y salidas de agua, comportándose como un sistema fluvial. En el primer periodo, los ciclos biogeoquímicos dentro de la laguna adquieren mayor importancia, mientras que en el segundo el proceso principal es la exportación de nitrógeno aguas abajo del sistema fluvio-lacustre.

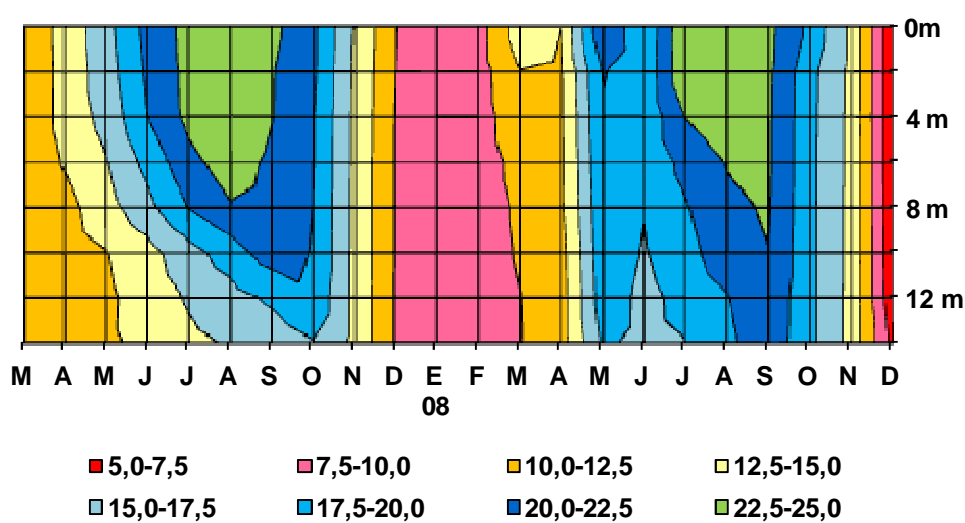
En el primer periodo, la columna de agua de la laguna mostró heterogeneidad en la concentración de oxígeno disuelto (Figura 11.16a), nitrógeno total, nitrato y amonio (Figura 11.17). De forma general, presentó menores concentraciones de nitrógeno total (Figura 11.17a) y nitrato (Figura 11.17b) y mayores concentraciones de amonio (Figura 11.17c) que las medidas en el siguiente periodo. Por el contrario, no se observan grandes variaciones en la concentración de nitrito (Figura 11.18).

Llaman la atención en este primer periodo las condiciones físico-químicas medidas en la interfase agua-sedimento de la laguna durante los meses estivales, especialmente en septiembre de 2007. En dichos meses, se midieron las concentraciones más bajas de oxígeno disuelto (Figura 11.16a) y rangos de temperatura más favorables para los procesos biogeoquímicos del nitrógeno, superiores a los 16°C (Figura 11.16b). Asimismo, se observó una disminución gradual en la concentración de nitrógeno total (Figura 11.17a) y nitrato (Figura 11.17b), asociada a un aumento en las concentraciones de amonio (Figura 11.17c) y nitrito (Figura 11.18).

a)

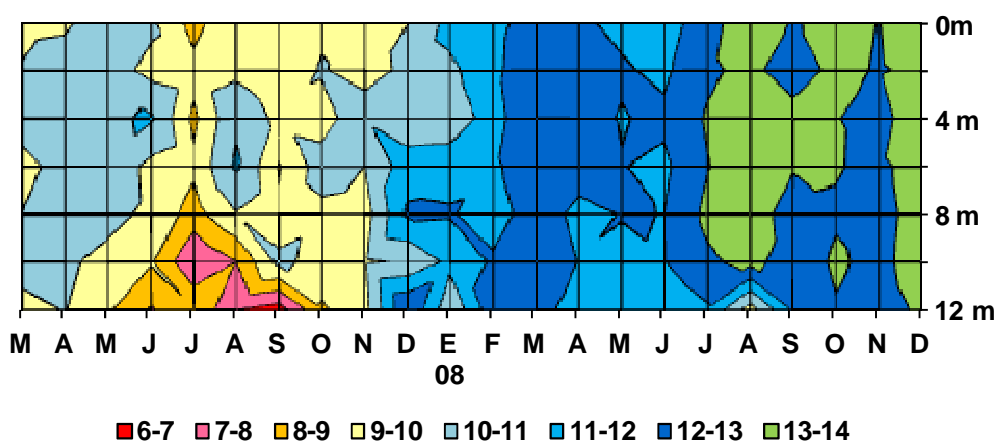


b)

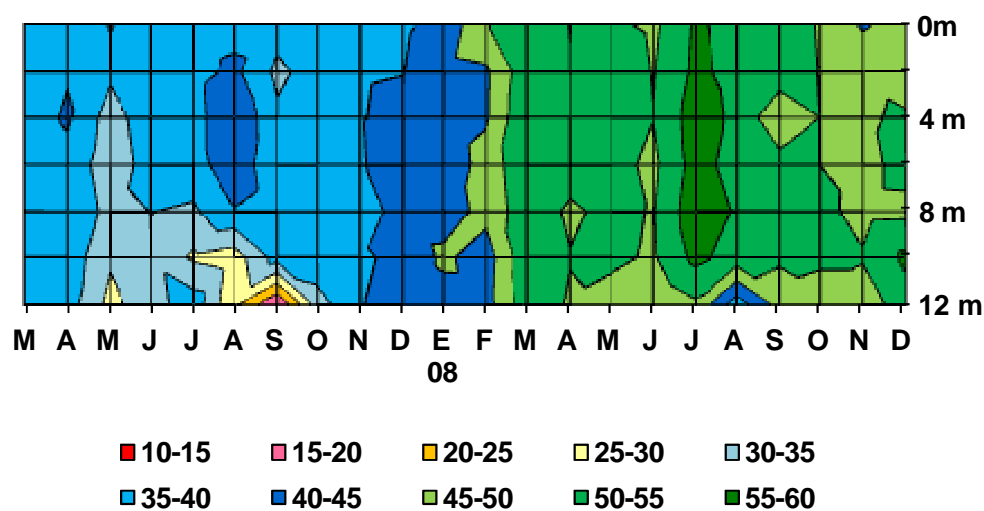


*Figura 11.16. Valores de: a) concentración de oxígeno disuelto ( $\text{mg l}^{-1}$ ); y b) temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) en la columna de agua de la laguna Conceja durante el periodo de estudio.*

a)



b)



c)

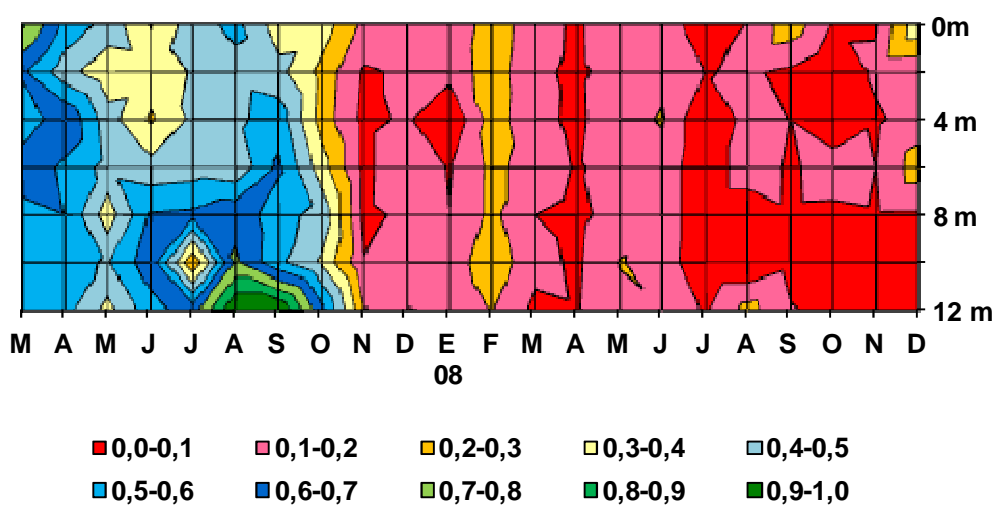
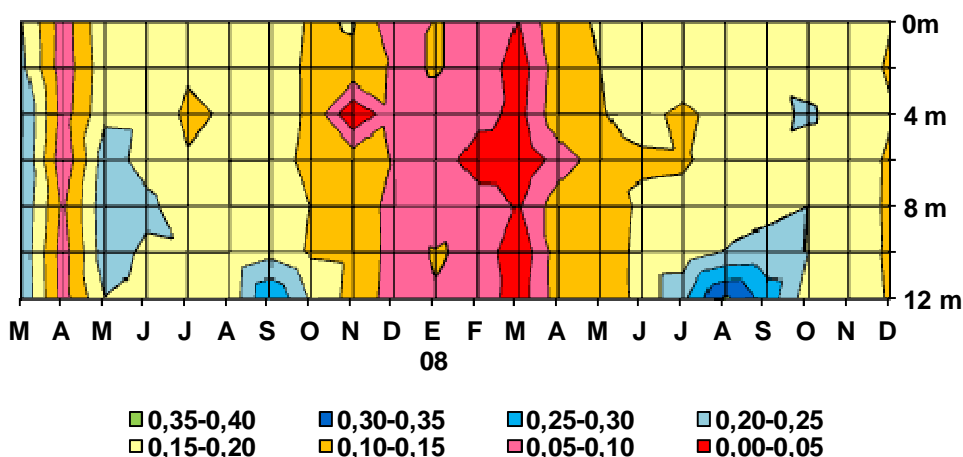


Figura 11.17. Concentración de: a) nitrógeno total; b) nitrato; y c) amonio en la columna de agua de la laguna Conceja durante el periodo de estudio. Las unidades están en  $\text{mg l}^{-1}$ .



*Figura 11.18. Concentración de nitrito ( $\text{mg l}^{-1}$ ) en la columna de agua de la laguna Conceja durante el periodo de estudio.*

Esta relación se observa con mayor detalle en las Figuras 11.19a y 11.20 y se debe, probablemente, a los procesos de desnitrificación y amonificación, ambos favorecidos bajo condiciones anaerobias. Esto es coherente con los resultados obtenidos mediante el método del balance de masas, en el que la retención de nitrógeno y la desnitrificación (Tabla 11.2) alcanzan los valores más elevados en octubre de 2007, con un mes de desfase. En la Tabla 11.2, se observa que el valor más elevado de desnitrificación se obtiene en este primer periodo, lo que refleja el predominio de los procesos biogeoquímicos del nitrógeno dentro de la laguna cuando ésta no presenta salidas de agua, con mayor retención hídrica.

En el segundo periodo, a partir de diciembre de 2007, la laguna presentó un flujo continuo de agua, más propio de un sistema fluvial. La columna de agua se mezcla, homogeneizándose los valores de las variables físico-químicas medidas en la laguna (Figuras 11.16, 11.17 y 11.18 y 11.19b). Esto se debe a que en este segundo periodo predomina el transporte de tipo advectivo, por lo que el proceso dominante es la exportación de nitrógeno hacia las lagunas más bajas (Tabla 11.2). Tal y como se observa en las Figuras 11.17, 11.18 y 11.19b, aumentaron considerablemente las concentraciones de nitrógeno total y nitrato en la laguna, mientras que disminuyeron sensiblemente las concentraciones de amonio y nitrito.

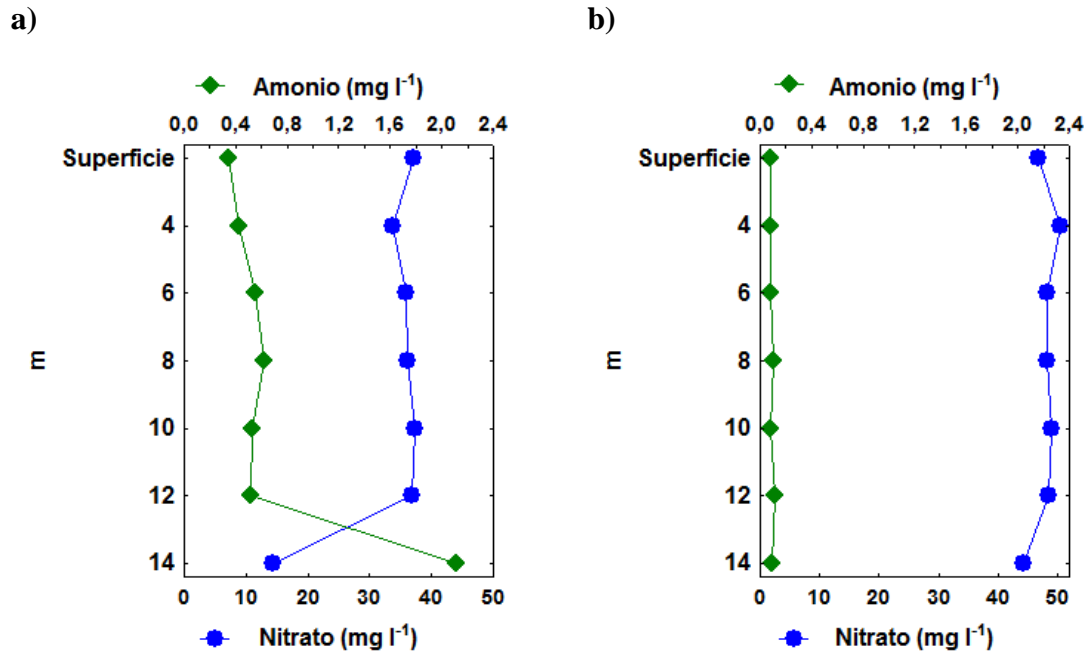


Figura 11.19. Concentración de nitrato (círculos) y amonio (cuadrados) en la columna de agua de la laguna Conceja en: a) septiembre de 2007; y b) noviembre de 2008.

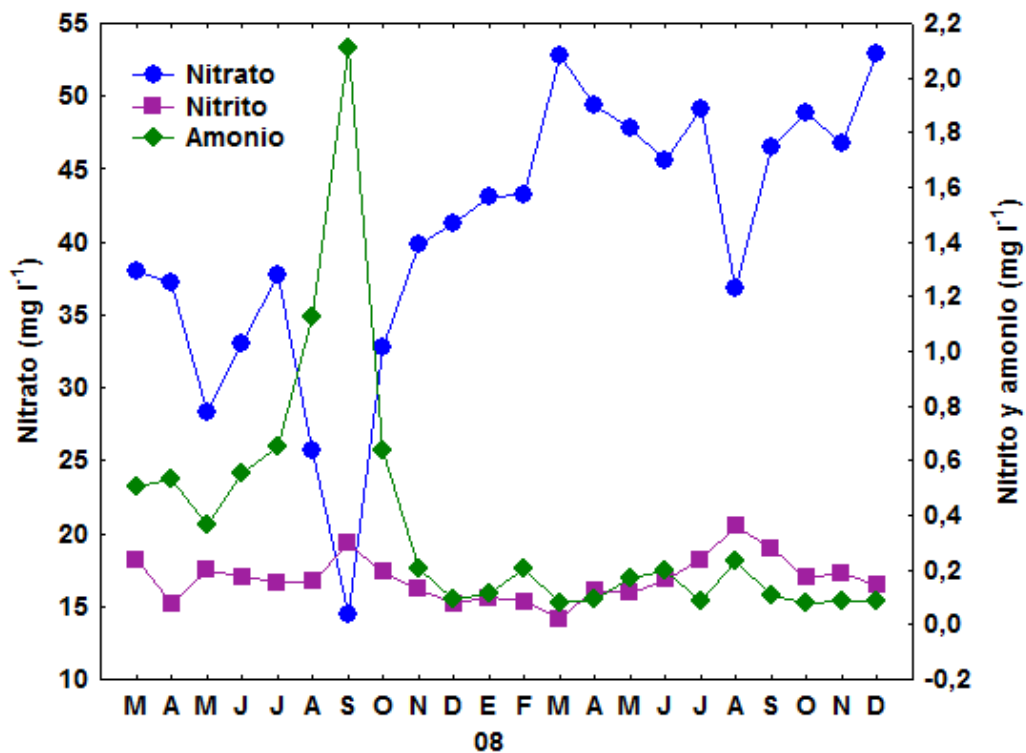


Figura 11.20. Concentraciones de nitrato, nitrito y amonio en el fondo lagunar de la laguna Conceja durante el periodo de estudio, a una profundidad comprendida entre 12-14 m.

En la interfase agua-sedimento (Figuras 11.19b y 11.20), se observa un aumento del nitrato entre diciembre 2007-marzo 2008 y septiembre-diciembre 2008, lo que conlleva la disminución de las concentraciones de las formas más reducidas de nitrógeno, probablemente debido al proceso de nitrificación. La mayor concentración de nitrato en marzo de 2008 se vio favorecida por el incremento de amonio en el mes anterior. Dicho incremento, al igual que el que se produjo entre septiembre y diciembre de 2008, se debe al proceso de amonificación (Figura 11.21).

En los meses de verano del 2008, se interrumpe de nuevo el flujo continuo de agua en el sistema lagunar, aunque el agua casi llegaba al nivel de vertido (situación muy diferente a la registrada al inicio del estudio en el año 2007, con niveles muy bajos). En agosto de 2008 se registran bajas concentraciones de oxígeno disuelto (Figura 11.16a), nitrógeno total y nitrato en el fondo lagunar y un aumento en las concentraciones de nitrito y amonio, debido a la acción simultánea de los tres procesos (desnitrificación, amonificación y nitrificación) (Figuras 11.17, 11.18 y 11.19). El máximo de desnitrificación se identificó también con el balance de masas (Tabla 11.2) y con la técnica del IPT (Figura 11.21), tal y como se detalla en el apartado siguiente.

Lo que indica este análisis es el predominio de distintos procesos de transformación del nitrógeno en cada época del año. Para cuantificar el proceso de desnitrificación, nitrificación y amonificación y establecer su relevancia estacional, se tomaron muestras de la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja, realizando incubaciones en el laboratorio mediante varias técnicas (Capítulo VI, Apartados VI.4.2.3.2 y VI.4.2.3.3). A continuación se analizan los resultados obtenidos.

### **XI.3.1. Desnitrificación, amonificación y nitrificación**

La Tabla 11.5 muestra las tasas de desnitrificación obtenidas mediante la técnica del IPT (Capítulo VI, Apartado VI.4.2.3.2) y las tasas de amonificación y nitrificación calculadas mediante la técnica de la adición del inhibidor N-Serve (Capítulo VI, Apartado VI.4.2.3.3). Asimismo, se muestra la desviación estándar de la desnitrificación y amonificación. La nitrificación no presenta desviación estándar al estar calculada por diferencia.

Fecha	Desnitrificación ( $D^{tot}$ )		Amonificación		Nitrificación
	Promedio	Des. Est.	Promedio	Des. Est.	Valor
N	0,30	0,10	15,94	4,15	0,00
D	0,18	0,02	3,29	3,12	1,32
E 08	0,90	0,35	0,10	0,22	0,00
F	0,61	0,22	3,10	2,90	0,58
M	0,55	0,00	2,19	1,47	0,00
A	0,47	0,19	5,19	2,74	0,21
M	1,54	0,65	0,55	0,87	0,36
J	0,82	0,41	6,81	3,09	3,34
J	0,85	0,29	8,88	3,26	6,15
A	1,06	0,33	20,07	11,73	9,75
S	0,15	0,12	0,70	1,39	0,00
O	0,09	0,00	3,07	1,77	2,74
N	0,05	0,02	1,90	3,05	1,90
D	0,02	0,01	0,82	1,15	0,55

**Tabla 11.5.** Variación mensual de las tasas promedio de desnitrificación total en el sedimento ( $D^{tot}$ ), tasas de amonificación y tasas de nitrificación y su variabilidad, calculadas para la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja. Valores en  $\text{mmol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ .

En la tabla se muestran las tasas de desnitrificación totales en el sedimento ( $D^{tot}$ , Capítulo VI, Apartado VI.4.2.3.2), que engloban la desnitrificación producida a partir del  $^{14}\text{NO}_3^-$  presente en la laguna ( $D^{14}$ ) y a partir de la adición de  $^{15}\text{NO}_3^-$  marcado ( $D^{15}$ ), durante el periodo de estudio (valor medio  $0,55 \pm 0,45 \text{ mmol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). La época del año más favorable para que se produzca la desnitrificación se extiende desde el final de la primavera al final del verano (Figura 11.21), registrándose las tasas más elevadas en mayo de 2008 ( $1,54 \text{ mmol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) y en agosto de 2008 ( $1,06 \text{ mmol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ). La desnitrificación produjo una variación de la composición físico-química del agua en la interfase agua-sedimento en agosto de 2008, como se vio en el apartado anterior (Figura 11.20). En mayo de 2008, la concentración de nitrato, si se compara con los meses anteriores, sigue una tendencia decreciente, mientras que aumentan el nitrito y el amonio. En esta fecha, destacan las concentraciones más bajas de oxígeno disuelto (Figura 11.16a) y una temperatura más elevada (Figura 11.16b) que los meses siguientes de junio y julio. Además, la desnitrificación también presenta un máximo relativo en enero de 2008 ( $0,89 \text{ mmol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ), no asociado a ningún cambio físico-químico. Por el contrario, los valores más bajos de desnitrificación se obtienen en otoño de 2008, con valores inferiores a  $0,15 \text{ mmol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ .

Estas tasas de desnitrificación ( $0,017-1,53 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , promedio  $0,55 \pm 0,45 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) encajan en orden de magnitud con las obtenidas por otros autores en diferentes lagos de Europa, calculadas con la misma técnica del IPT (Tabla 11.6). Se han obtenido tasas de desnitrificación inferiores a  $1 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en lagos situados en latitudes más elevadas con climas más fríos (Ahlgren *et al.*, 1994; Svensson *et al.*, 2001), mientras que en climas templados las tasas son superiores. Rissanen *et al.* (2011), que encontraron las tasas de desnitrificación más bajas en un lago próximo a la zona boreal (Tabla 11.6), adjudicaron estas diferencias a las mayores entradas de nitrógeno antropogénico que se producen en las zonas templadas.

Fuente	Localización	Profundidad lago (m)	D <sup>tot</sup> mínimo $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	D <sup>tot</sup> máximo $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
Ahlgren <i>et al.</i> (1994)	Suecia	11	0	0,6
van Luijn <i>et al.</i> (1996)	Países Bajos	1,60	0,5	3,4
Mengis <i>et al.</i> (1997)	Suiza	66	3,6	3,9
Nizzoli <i>et al.</i> (2010)	Italia	17	0,7	4,1
Piña-Ochoa (2007)	España	14	0,77	3,72
Risgaard-Petersen <i>et al.</i> (1999)	Dinamarca	1,9	<0,3	2,4
Rissanen <i>et al.</i> (2011)	Finlandia	8	0,044	0,613
Svensson <i>et al.</i> (2001)	Suecia	5		0,74
Este estudio	España	14	0,017	1,53

Tabla 11.6. Tasas de desnitrificación medidas con la técnica del  $^{15}\text{N}$ -IPT en otros lagos del mundo.

Van Luijn *et al.* (1996) midieron tasas de desnitrificación comprendidas entre 0,5 y 3,4  $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en el lago somero Nulderauw (profundidad media de 1,60 m) situado en los Países Bajos. Estos autores obtuvieron las tasas más bajas en sedimentos arenosos (promedio:  $0,5 \pm 0,1 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), mientras que obtuvieron tasas más elevadas en los sedimentos arcillosos ricos en materia orgánica (promedio:  $1,5 \pm 1,0 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ).

La laguna Conceja, debido a su situación en el área de descarga de la cabecera del sistema lagunar, es la primera que recibe el nitrógeno exportado desde la cuenca en la que se ubican gran parte de las áreas agrícolas del Campo de Montiel, por lo que presenta las concentraciones de nitrato más elevadas (Álvarez-Cobelas *et al.*, 2007). Pese a la elevada disponibilidad de nitrato que presenta, las tasas de desnitrificación ( $0,017-1,53 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) son más bajas que las medidas en otros lagos situados en climas templados ( $2,4-4,1 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , Tabla 11.6) y que las obtenidas por Piña-



Ochoa (2007) en la laguna Colgada ( $0,77-3,72 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Parece ser que las bacterias desnitrificantes necesitan carbono, fósforo, sulfuros y micronutrientes para su metabolismo (Rivett, 2008). El análisis de los factores limitantes en el proceso de desnitrificación realizado por Piña-Ochoa & Álvarez-Cobelas (2006) en ecosistemas acuáticos mostró que la desnitrificación anual era mayor en aquellos donde la concentración de fósforo era baja. Sin embargo, el análisis de la tasa de desnitrificación puntual medida en el mes más favorable, con temperaturas más elevadas, mostraba lo contrario. En este estudio, no se ha encontrado ninguna relación estadísticamente significativa entre la desnitrificación y la concentración de fósforo en la laguna.

McCrackin & Elser (2010) encontraron que el aporte adicional de carbono orgánico estimula ligeramente el proceso de desnitrificación en 32 lagos de Noruega, mientras que no se observó variación en las tasas de desnitrificación con la adición de fósforo, resultando, por tanto, un factor no limitante del proceso. Además, observaron que los aportes de nitrato aumentaron considerablemente las tasas de desnitrificación, pero las tasas más elevadas se obtuvieron con la adición de los tres nutrientes (CNP) de forma simultánea. Starr & Gillham (1993) sugirieron que concentraciones inferiores a  $4-5 \text{ mg l}^{-1}$  de COD no son suficientes para que se produzca la desnitrificación, al igual que Devito *et al.* (2000) y Balestrini *et al.* (2008), quienes encontraron que la desnitrificación puede estar limitada a concentraciones inferiores a  $3 \text{ mg l}^{-1}$  de COD.

La concentración de oxígeno en la interfase agua-sedimento en este sistema lagunar, superior a  $2 \text{ mg l}^{-1}$  durante todo el periodo de estudio, es el factor principal que controla la desnitrificación, tal y como se verá en el Apartado XI.3.2. Aunque no se ha encontrado una correlación estadísticamente significativa entre la desnitrificación y el COD en la laguna Conceja (Apartado XI.3.2), la concentración de COD es inferior a  $3 \text{ mg l}^{-1}$  en todos los casos, por lo que puede ser uno de los factores limitantes dada la baja presencia de materia orgánica. La ausencia de fósforo también podría estar jugando un papel fundamental en la desnitrificación, aunque tampoco se ha encontrado una relación estadísticamente significativa con el proceso.

Las diferencias en la magnitud de las tasas de desnitrificación calculadas en distintos lagos y la ausencia de correlación con las variables estudiadas pueden tener su base en la elevada variabilidad espacial y temporal que existe en estos medios acuáticos.

Rissanen *et al.* (2011) encontraron mayores tasas de desnitrificación en las zonas más profundas del lago (8 m) a finales del verano y en otoño, mientras que a principios del verano y durante el invierno las tasas más elevadas se obtuvieron en las zonas menos profundas del mismo (1 m). Risgaard-Petersen *et al.* (1999) no encontraron diferencias en las tasas de desnitrificación medidas en diferentes puntos de un lago somero, debido a que su escasa profundidad (1,8 m) puede minimizar la variabilidad espacial. Otros estudios, como el realizado por Saunders & Kalff, (2001b), demuestran que durante el año, la desnitrificación es mayor en las zonas someras del lago, aunque también en estas zonas presente una gran variabilidad espacial. Desgraciadamente, muchas veces esto no se tiene en cuenta debido a factores logísticos y presupuestarios, dado el elevado coste del isótopo, por lo que las tasas de desnitrificación calculadas mediante la técnica del IPT pueden estar infraestimadas, tal y como se discutirá en el Apartado XI.3.3.

La cuantificación de la amonificación (mineralización de N) y de la nitrificación se ha realizado de forma simultánea mediante el empleo de la técnica de inhibición de la nitrificación con *N-serve* (Henriksen, 1980) (Capítulo VI, Apartado VI.4.2.3.3). Ambos procesos han sido estudiados principalmente en sedimentos marinos y en suelos terrestres con metodologías diversas, pero existen muy pocos estudios realizados en lagos, y menos aún usando el reactivo N-Serve como inhibidor del proceso.

Las tasas de amonificación calculadas presentan un valor medio de  $5,19 \pm 6,03 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . El valor máximo se ha obtenido en agosto de 2008 ( $20,07 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), con un máximo relativo en noviembre de 2007 ( $15,94 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), mientras que las tasas mínimas se dan a finales del otoño y principios del invierno (Tabla 11.5).

Los factores que controlan la amonificación son muy diversos. Cinéticamente, la amonificación es más rápida en presencia de oxígeno y más lenta en condiciones anóxicas. Sin embargo, la mineralización anaerobia genera mayor cantidad de amonio. Nizzoli *et al.* (2010) observaron en dos lagos al norte de Italia que en la interfase agua-sedimento se producía un incremento neto elevado en la concentración de amonio en verano debido a amonificación anaerobia y una disminución por nitrificación en los meses invernales con mayores concentraciones de oxígeno. Van Luijn (1997) encontró que la tasa de amonificación varía dependiendo de las condiciones óxicas, la temperatura y la disponibilidad de materia orgánica en el lago somero Nulderauw,

Países Bajos. Calculó tasas de amonificación comprendidas entre  $0,02\text{--}3,00 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en sedimentos arcillosos, mientras que encontró tasas más bajas en sedimentos arenosos ( $0,04\text{--}2,16 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), ambos bajo condiciones óxicas. En condiciones de ausencia de oxígeno, las tasas fueron superiores, obteniéndose las mayores tasas en los sedimentos arcillosos. También estudió la influencia de la temperatura, por lo que la tasa de amonificación aumentó hasta  $5,83 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  en incubaciones realizadas a  $23^{\circ}\text{C}$ , con respecto a las incubadas a  $12^{\circ}\text{C}$ . Vymazal (2007) calcula tasas similares en humedales artificiales ( $0,29\text{--}37,86 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Jensen *et al.* (1994) estiman la mineralización de nitrógeno en  $5,28 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , mientras que Rysgaard *et al.* (1994) la tasan en  $5,52 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (mediante técnicas de  $^{15}\text{N}$  marcado) en sedimentos recogidos en el lago somero Vilhelmsborg, Dinamarca. En ambos casos se observó que la amonificación era menor cuanto mayor era la concentración de oxígeno disuelto.

Todas estas tasas son similares en orden de magnitud a la media calculada en este estudio para la laguna Conceja. En síntesis, la amonificación depende de la concentración de oxígeno disuelto, la temperatura, la tasa de sedimentación de la materia orgánica, y de otros factores como el pH, la relación C/N, la disponibilidad de nutrientes y la textura y estructura del sedimento. En el Apartado XI.3.2, se discuten los factores que controlan los procesos biogeoquímicos del nitrógeno en la laguna Conceja.

La nitrificación en la laguna Conceja (valor medio  $1,92 \pm 2,86 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) presenta valores máximos en agosto de 2008 ( $9,75 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) y más bajos en otoño e invierno.

En la Tabla 11.7 se recopilan las tasas de nitrificación obtenidas en distintos sistemas acuáticos. La laguna Conceja presenta valores intermedios, comprendidos entre  $0\text{--}9,75 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  y similares a las obtenidas en los lagos de Wisconsin ( $2\text{--}5 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , Chen *et al.*, 1972), en los cuales se observó que la nitrificación se producía solamente en la parte más superficial de la interfase agua-sedimento. Resultados similares fueron obtenidos por Vincent *et al.* (1981). También, en humedales artificiales, la tasa media de nitrificación ( $3,43 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ , Vymazal, 2007) es similar a la obtenida en la laguna Conceja.

Fuente	Localización	Sistema hídrico	Nitrificación (mmol N m <sup>-2</sup> d <sup>-1</sup> )		Método
			Mín.	Máx.	
Caffrey <i>et al.</i> (1993)	Dinamarca	Fiordo Limfjorden	0,2	6	N-Serve
Chen <i>et al.</i> (1972)	EEUU	Lagos Wisconsin	2,16	5,04	N-Serve
Henriksen, (1980)	Dinamarca	Fiordo Limfjorden	0	3	N-Serve
Klapwijk & Snodgrass (1982)	Canadá	Lago Ontario		14,28	Flujos de amonio
Pauer & Auer (2000)	EEUU	Lago Onondaga	15	30	(Hach 2533)
Rysgaard <i>et al.</i> (1993)	Dinamarca	Lago Vilhelmsborg	0,5	1,15	$\Delta N^{15}O_3^-$
Vincent <i>et al.</i> (1981)	Nueva Zelanda	Lago Taupo	7,44	37	$^{14}C-HCO_3^-$ , N-Serve
Este estudio	España	Laguna Conceja	0	9,75	N-Serve

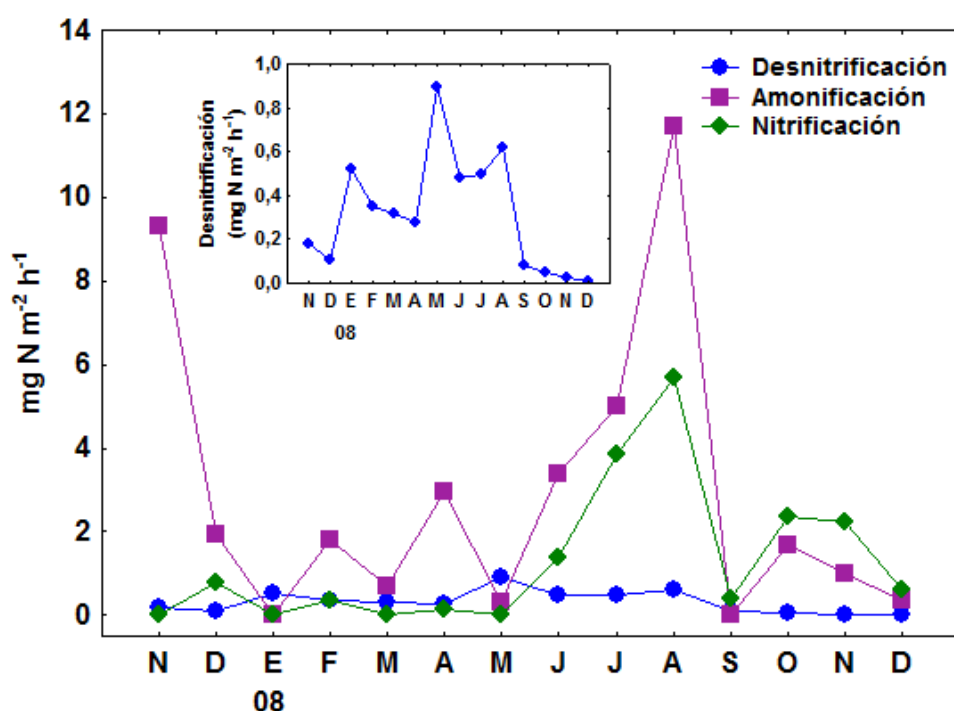
**Tabla 11.7. Tasas de nitrificación medidas en otras zonas del mundo. Los reactivos N-Serve y Hach 2533 son inhibidores del proceso de nitrificación.**

Tasas más elevadas han sido obtenidas en el lago Onondaga (EEUU) por Pauer & Auer (2000), cuyos valores elevados en el sedimento atribuyeron a la gran densidad de bacterias nitrificantes. Las tasas más bajas de nitrificación se han obtenido en el lago Vilhelmsborg en Dinamarca con un valor comprendido entre 0,5-1,15 mmol N m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> (Rysgaard *et al.*, 1993). Sin embargo, en un estudio posterior, Jensen *et al.* (1994) calcularon tasas de nitrificación entre dos y seis veces superiores a las calculadas por Rysgaard *et al.* (1993), ya que en el primer caso solamente se tuvo en cuenta el primer centímetro de la capa de sedimento, cuando el espesor de la capa óxica es superior, por lo que se había infraestimado el proceso.

Todos los estudios realizados hasta el momento muestran que no existe una idea clara de cómo funciona el proceso y cuáles son sus factores de control. Generalmente, la temperatura, la densidad y el tipo de la comunidad bacteriana, el pH y las concentraciones de oxígeno disuelto y amonio parecen ser los factores de control del proceso de nitrificación (van Luijn, 1997; Fenchel *et al.*, 2000), aunque en la laguna Conceja no se ha encontrado una correlación estadísticamente significativa con las variables estudiadas, como se discutirá en el apartado siguiente.

### **XI.3.2. Importancia de los procesos biogeoquímicos del N en el ciclo anual y factores de control**

Como se observa en la Figura 11.21, el proceso dominante en la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja es la amonificación. La desnitrificación siguió una tendencia creciente desde invierno a verano, mientras que a partir de finales de verano y durante el otoño presentó una tendencia decreciente. La nitrificación parece no ser un proceso importante excepto en otoño, cuando alcanzó valores elevados, y en verano, cuando todos los procesos presentaron valores máximos.



*Figura 11.21. Tasas de amonificación, nitrificación y desnitrificación obtenidas en las capas profundas de la laguna Conceja.*

Cabe destacar que durante los meses de enero, mayo y agosto de 2008, en los que la desnitrificación fue máxima a pesar de que la columna de agua no presentase condiciones totalmente anaerobias (8,06, 6,54 y 2,56 mg l<sup>-1</sup> de oxígeno disuelto respectivamente), la amonificación y la nitrificación alcanzaron valores menores, excepto en el mes de agosto de 2008, cuando todos los procesos presentaron valores máximos.

En resumen, la amonificación y la nitrificación fueron los procesos predominantes de transformación del nitrógeno en la laguna Conceja. La presencia de condiciones aerobias en columna de agua durante prácticamente todo el año, incluso en las capas más profundas, podría ser el factor principal que condiciona los procesos relacionados con la química del nitrógeno, especialmente el de desnitrificación, como se detalla a continuación.

La desnitrificación no presenta correlaciones estadísticamente significativas ( $p < 0,05$ ) con ninguna de las variables analizadas en los *cores control* y en los *cores test* durante la incubación de las muestras (Capítulo VI, Apartado VI.4.2.3.2). Estas correlaciones también se han realizado teniendo en cuenta un desfase de un mes, acorde con el tiempo de residencia del agua, no encontrándose tampoco ninguna relación significativa.

Del mismo modo, se han comparado las tasas de desnitrificación calculadas frente a las variables químicas medidas a partir de una muestra de agua representativa del fondo lagunar (Tabla 11.8).

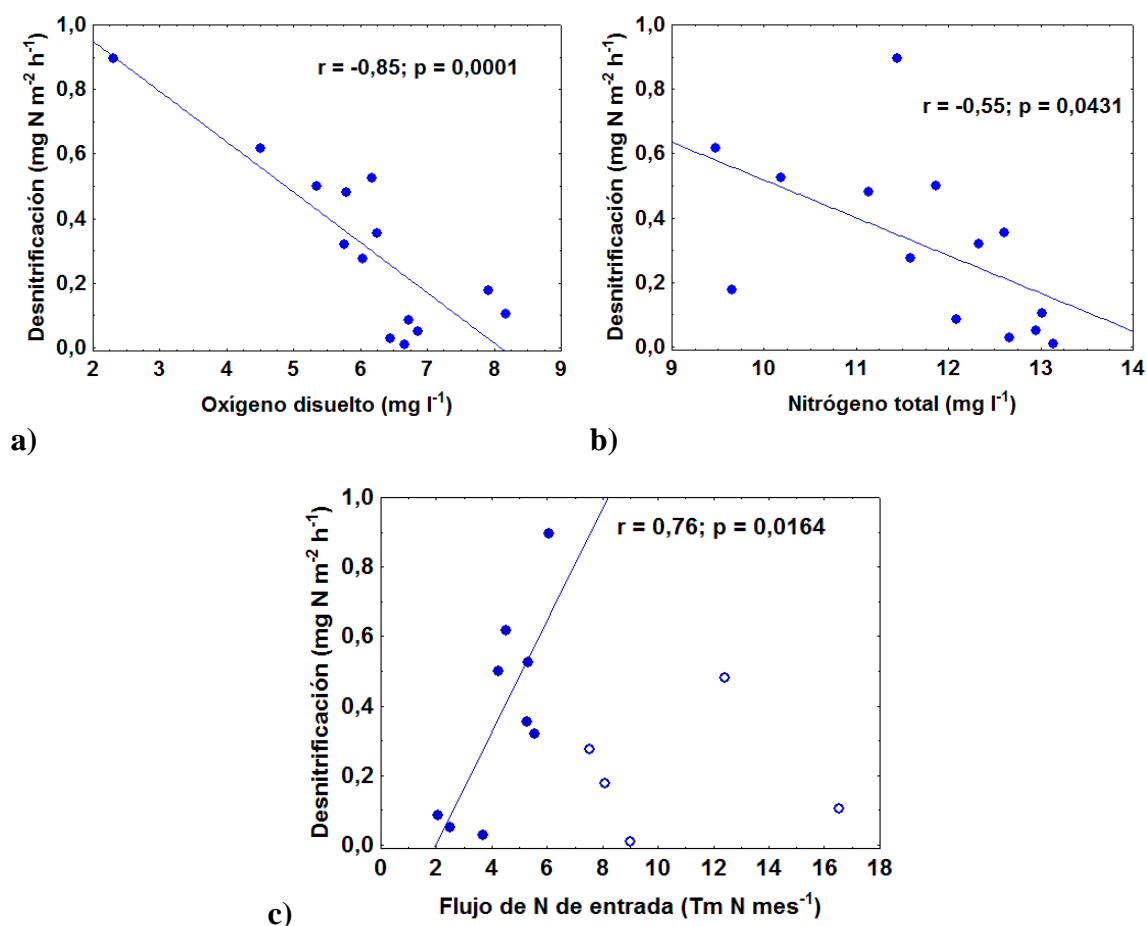
Datos interfase agua-sedimento <i>In situ</i>	Desnitrificación $\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	Amonificación $\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	Nitrificación $\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$
Desnitrificación ( $\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	1		
Amonificación ( $\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	0,21	1	
Nitrificación ( $\text{mg N m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	0,32	<b>0,69*</b>	1
Nitrato ( $\text{mg l}^{-1}$ )	-0,32	-0,50	-0,21
Nitrógeno total ( $\text{mg l}^{-1}$ )	<b>-0,55*</b>	<b>-0,69*</b>	-0,33
Amonio ( $\text{mg l}^{-1}$ )	0,52	<b>0,62*</b>	0,32
Oxígeno disuelto ( $\text{mg l}^{-1}$ )	<b>-0,85*</b>	-0,01	-0,30
Carbono orgánico disuelto ( $\text{mg C l}^{-1}$ )	-0,42	-0,27	-0,09
Flujo de entrada de N ( $\text{Tm N mes}^{-1}$ )	-0,06	0,03	-0,13
Tiempo de renovación del agua (mes)	-0,46	-0,22	-0,20
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	0,23	0,35	0,48

Tabla 11.8. Coeficientes de correlación entre la desnitrificación, amonificación y nitrificación y diferentes variables químicas medidas y/o calculadas a partir de una muestra representativa de la interfase agua-sedimento. El \* indica las diferencias estadísticamente significativas al nivel  $p < 0,05$ .

Se han recalculado también con desfase de un mes, acorde también con el tiempo de residencia del agua, no encontrándose más correlaciones estadísticamente significativas entre las variables que las obtenidas sin desfase temporal. Aquí se observa una correlación estadísticamente significativa entre la desnitrificación y la concentración de nitrógeno total y oxígeno disuelto en la laguna, mientras que el resto de las variables no parece ejercer un control significativo en la desnitrificación. Saunders & Kalff (2001b) sí encontraron que el contenido en materia orgánica y la temperatura son los factores que controlan la desnitrificación en el lago Memphremagog, Canadá.

Los valores máximos de desnitrificación calculados para la laguna Conceja coinciden con los momentos en que ésta presenta las concentraciones más bajas de oxígeno disuelto en el fondo lagunar (Figura 11.16a). La relación entre las tasas de desnitrificación obtenidas y la concentración de oxígeno disuelto muestra un coeficiente de correlación elevado ( $r = -0,85$ ,  $R^2 = 0,72$ , Figura 11.22a). Por tanto, el estado de anoxia favorece la eliminación del nitrato por desnitrificación. Esta misma relación fue obtenida por Piña-Ochoa (2007) en la laguna Colgada, donde el oxígeno disuelto explicaba el 52% de la variabilidad de la desnitrificación ( $R^2=0,52$ ).

Además, la desnitrificación produce una disminución en la concentración de nitrógeno total en la laguna (Figura 11.22b,  $r = -0,55$ ,  $R^2 = 0,30$ ). Del mismo modo, el flujo de nitrógeno de entrada (Figura 11.22c,  $r = 0,76$ ,  $R^2=0,58$ ) es un buen indicador de la tasa de desnitrificación con flujos de nitrógeno medios y bajos (inferiores a  $7 \text{ Tm N mes}^{-1}$ ). Esta relación también ha sido encontrada para las tasas de desnitrificación calculadas mediante el método del balance de masas, tal y como se explica en el Apartado X.2.5, Tabla 11.3. Con flujos de nitrógeno más elevados ( $> 7 \text{ Tm N mes}^{-1}$ ) la relación no es tan evidente, mostrando una vez más que las entradas elevadas de caudal dan lugar a un flujo continuo en el que el proceso principal es la exportación de nitrógeno aguas abajo, sin apenas interacción con el medio lagunar, comportándose el lago como un sistema fluvial.

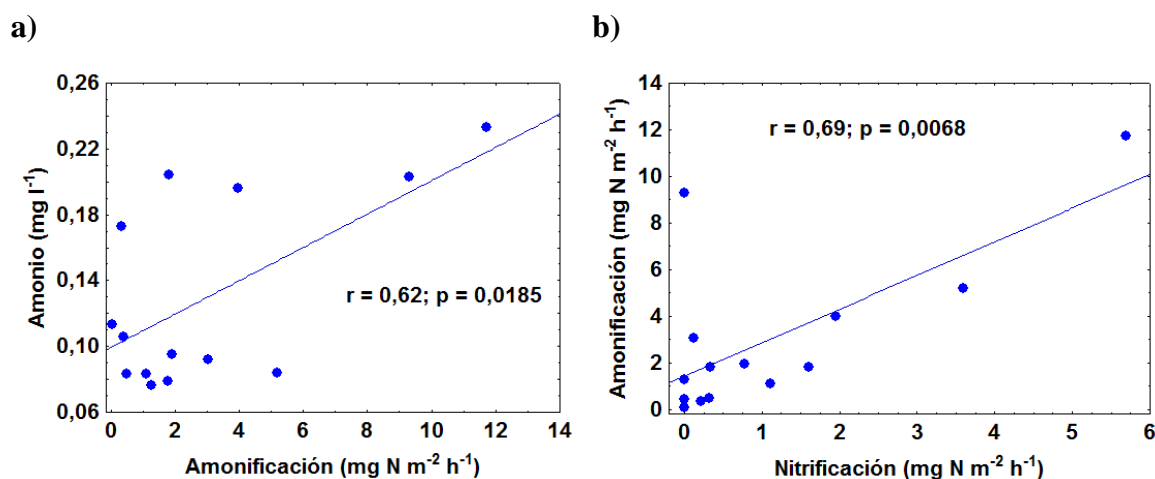


**Figura 11.22.** Correlaciones entre la tasa de desnitrificación obtenida mediante la técnica de pares isotópicos (IPT) y: a) la concentración de oxígeno disuelto; b) la concentración de nitrógeno total en el fondo de la laguna Conceja; y c) el flujo de entrada de nitrógeno a la laguna. En el gráfico c) los círculos vacíos indican flujos de entrada de N superiores a  $7 \text{ Tm de N mes}^{-1}$ , mientras que los círculos sólidos indican flujos de entrada inferiores, para los cuales se ha calculado un coeficiente de correlación de  $r = 0.76$ .

La amonificación aumenta la concentración de amonio del fondo lagunar, observándose una correlación positiva ( $r = 0.62$ , Tabla 11.8) entre ambas variables (Figura 11.23a). La correlación inversa observada entre el proceso de amonificación y la concentración de nitrógeno total en la laguna no tiene base metabólica. Se trata de una correlación espuria en la que los dos puntos máximos de amonificación determinan la relación. Dichos puntos corresponden a noviembre de 2007, cuando la concentración de nitrógeno total en la laguna era la más baja de la serie (Figura 11.10), y a agosto de 2008, momento en el que el proceso de desnitrificación fue máximo, disminuyendo la concentración de nitrato y, por ende, la de nitrógeno total en la laguna.



Un hecho a destacar es la relación entre la nitrificación y la amonificación (Tabla 11.8, Figura 11.23b) con un coeficiente de determinación elevado ( $R^2 = 0,48$ ), lo que indica que, probablemente, ambos procesos se producen de forma simultánea en ciertos momentos del año. Uno de los factores necesarios para que se produzca nitrificación es la existencia de condiciones aerobias, mientras que la amonificación puede producirse en presencia o ausencia de oxígeno. Por tanto, la amonificación en la laguna Conceja parece de tipo aerobio principalmente. Esto encaja con los valores de oxígeno medidos en la interfase agua-sedimento, nunca inferiores a  $2,56 \text{ mg l}^{-1}$  (Figura 11.16a), por lo que predominan las condiciones oxidantes durante el periodo en el que se realizaron las incubaciones (noviembre 2007-diciembre 2008). Como se ha dicho en el apartado anterior, éste puede ser el factor determinante por el que las tasas de desnitrificación calculadas presentan menor oscilación y son bajas con respecto a las medidas en otros lagos del mundo, por lo que en la laguna Conceja predominan los procesos de nitrificación y amonificación.



**Figura 11.23.** Correlaciones entre: a) la tasa de amonificación y la concentración de amonio en la laguna Conceja y b) las tasas de nitrificación y amonificación en la laguna Conceja.

Con respecto a la nitrificación, no parece presentar una correlación estadísticamente significativa con ninguna de las variables medidas (Tabla 11.8). Varios son los factores que podrían estar influyendo sobre este proceso, especialmente los valores mínimos medidos en invierno y primavera, aspectos relacionados con la metodología y/o la variabilidad espacial, como se detalla a continuación.

### **XI.3.3. Comparación de los resultados de desnitrificación, amonificación, nitrificación y sedimentación**

La variabilidad observada en las tasas de los procesos de desnitrificación, amonificación y nitrificación (Tabla 11.5) suele tener su origen en las variaciones de los factores medioambientales.

Si se presta atención a las tasas de desnitrificación, las calculadas mediante la técnica del IPT ( $0,017-1,53 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) son mucho más bajas que las obtenidas mediante el método del balance de masas ( $0-15 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ), no encontrándose una correlación significativa entre ambas. Es sabido que el método del balance de masas sobreestima los valores de desnitrificación, ya que los cálculos están referidos a una escala de sistema mayor, con la imprecisión e incertidumbre que este tipo de estudios conllevan. Sin embargo, en sistemas donde las entradas, las salidas y el almacenamiento están bien delimitados, como por ejemplo lagos y pantanos, el balance de masas arroja tasas de desnitrificación precisas (Groffman *et al.*, 2006).

Además, la toma de muestras en *cores* para la técnica del IPT conlleva una modificación de las condiciones *in situ*, ya que puede producirse la oxigenación de la muestra y se anula el flujo de agua, por lo que se comporta como un sistema estático y limita la disponibilidad de nutrientes, lo que podría subestimar las tasas de desnitrificación. Este hecho fue comprobado por Risgaard-Petersen *et al.* (1999), los cuales calcularon las tasas de desnitrificación *in situ* utilizando la misma técnica del IPT en muestras obtenidas dentro del lago y en otras obtenidas mediante la incubación de *cores* en el laboratorio. Las tasas de los primeros fueron superiores a las de los segundos y similares a las calculadas mediante el balance de masas. Deducen que el intercambio de solutos en la zona bentónica del lago está controlado por el transporte de agua en los poros, debido al movimiento de las olas por el viento, la presión hidrostática y la corriente, mecanismos que quedan anulados cuando se extraen *cores* para su incubación en el laboratorio, lo que disminuye la difusión y subestima la desnitrificación. Mengis *et al.* (1999) también encontraron que las tasas medidas *in situ* con la técnica del IPT ( $4,3 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) fueron superiores a las calculadas en el laboratorio mediante la extracción de *cores* ( $3,6-3,9 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ) y más próximas a las calculadas por el método del balance de masas ( $6,1 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ).

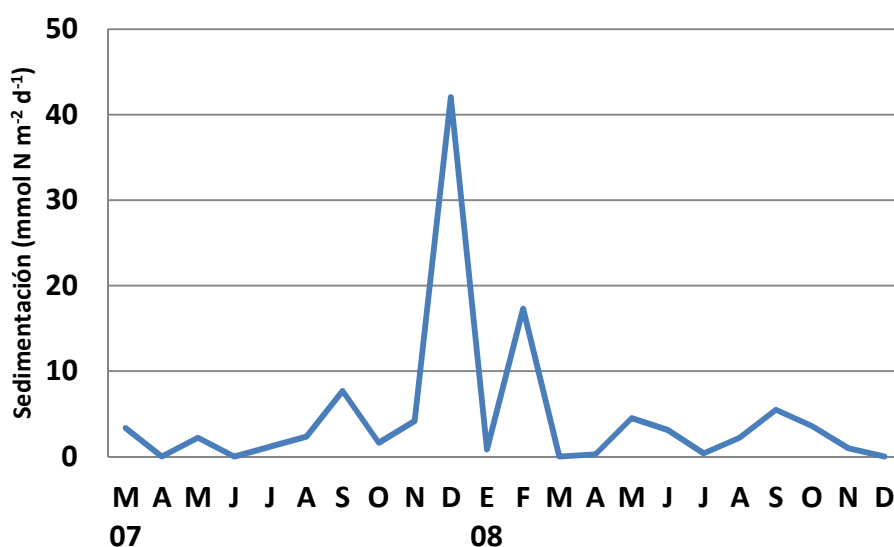
Por otra parte, mientras que el método del balance de masas tiene en cuenta el lago de forma global, la técnica del IPT es una medida localizada espacialmente. La toma de ocho *cores* mensuales para estimar la desnitrificación implica cierta variabilidad espacial, ya que el aparato para la toma de muestras de sedimento es desviado de su posición vertical en la columna de agua por la fuerza de la corriente. Si bien, dicha variabilidad espacial mensual en la toma de *cores* no es muy elevada, ya que éstos se recogen con minutos de diferencia y la fuerza de la corriente varía ligeramente (como demuestra la baja desviación estándar de las tasas medias mensuales de desnitrificación reflejadas en la Tabla 11.5), puede ser suficiente para no encontrar correlación significativa con las variables medidas en los *cores*. Pese a ello, la variabilidad espacial de un mes a otro sí puede ser más importante, ya que la toma de muestras se produce en un radio de recogida de cinco metros alrededor del punto de muestreo, que depende de la dirección y fuerza del viento y de la dirección de la corriente.

Groffman *et al.* (2009) afirman que la desnitrificación es un proceso difícil de medir y modelizar, ya que un alto porcentaje de la misma en los sistemas acuáticos ocurre en pequeñas áreas (*hotspots*) y en periodos breves de tiempo (*hot moments*). En la laguna Conceja, las tasas más elevadas de todos los procesos se produjeron en agosto de 2008, por lo que dicho mes representa el momento más favorable (*hot moment*). Sin embargo, la magnitud de la desnitrificación podría ser más elevada en las zonas más someras de la laguna (*hotspots*) y en las zonas de ribera como demuestran los estudios realizados por Saunders & Kalff, (2001b) y Rissanen *et al.* (2011) (Apartado XI.3.1).

Los resultados obtenidos en el estudio de la desnitrificación en el acuífero del Campo de Montiel de esta Tesis Doctoral (Capítulo X, Apartado X.2.3) muestran que las tasas de desnitrificación más elevadas se obtuvieron en las áreas próximas a las zonas de descarga, topográficamente más bajas y con el nivel piezométrico más próximo a la superficie, que representan los *hotspots* del acuífero. Vidon *et al.* (2010) identificaron que los *hotspots* de la desnitrificación se producen en las zonas ribereñas, dado que la temperatura es más elevada y la acumulación de materia orgánica en descomposición reduce los niveles de oxígeno en el sedimento y proporciona mayor cantidad de carbono orgánico lábil que en las zonas hiporreicas. De todo esto, se infiere que la distribución, espacial y temporal, de la desnitrificación es única e independiente en cada lago, y que

es máxima en las zonas de ribera en relación con la interfase agua-sedimento de la zona bentónica de la laguna.

Por otra parte, Vidon *et al.* (2010) definen, además de momentos y lugares (*hot moments* y *hotspots*), flujos de transporte de nutrientes más favorables para los procesos biogeoquímicos, como los periodos lluviosos o de deshielo. Dichos flujos generarían una reacción en cadena de los procesos biogeoquímicos de diferentes nutrientes. En la laguna Conceja, las entradas episódicas de materia orgánica y nitrato pueden causar momentos favorables para la amonificación, nitrificación y desnitrificación, como en el otoño del 2007, la primavera del 2008 y, especialmente, en diciembre de 2007, cuando se producen las mayores entradas de nitrógeno al sistema lagunar (Tabla 11.2). En dichos momentos se produce un incremento en las tasas de sedimentación (Figura 11.24) ya que, como se ha mencionado en el Apartado XI.2.5, ésta depende principalmente de los flujos de entrada de nitrógeno ( $r = 0,63$ ).



**Figura 11.24.** Tasas de sedimentación calculadas para la laguna Conceja a partir de la recta de regresión obtenida del trabajo de Piña-Ochoa *et al.* (2006b).

Las tasas más elevadas de sedimentación de los meses de septiembre y diciembre de 2007 y febrero y septiembre de 2008 (Figura 11.24) producen máximos en la tasa de amonificación y nitrificación entre uno y dos meses después (noviembre de 2007 y febrero, abril y octubre de 2008). Esto confirma la relación entre la amonificación y la

nitrificación (Tabla 11.8), producidas bajo condiciones de presencia de oxígeno. Las mayores tasas de amonificación en verano probablemente se deban a un incremento de la amonificación anaerobia, que degrada parte de la materia orgánica y el nitrógeno orgánico acumulado durante el año, lo que se explica por las menores concentraciones de oxígeno medidas en el fondo lagunar (Figura 11.16a).

Además, otros factores controlan los procesos biogeoquímicos del nitrógeno, aportando una mayor variabilidad. Por ejemplo, la presencia de microalgas bentónicas puede estimular la nitrificación durante el día y la desnitrificación durante la noche (Groffman *et al.*, 2009). Algunas especies de macrófitas acuáticas estimulan la desnitrificación en la rizosfera (Ottosen *et al.*, 1999). Incluso, la distribución de las bacterias desnitrificantes en el agua y en el sedimento varía dependiendo de la estratificación térmica y del estado trófico del lago (Kim *et al.*, 2011).

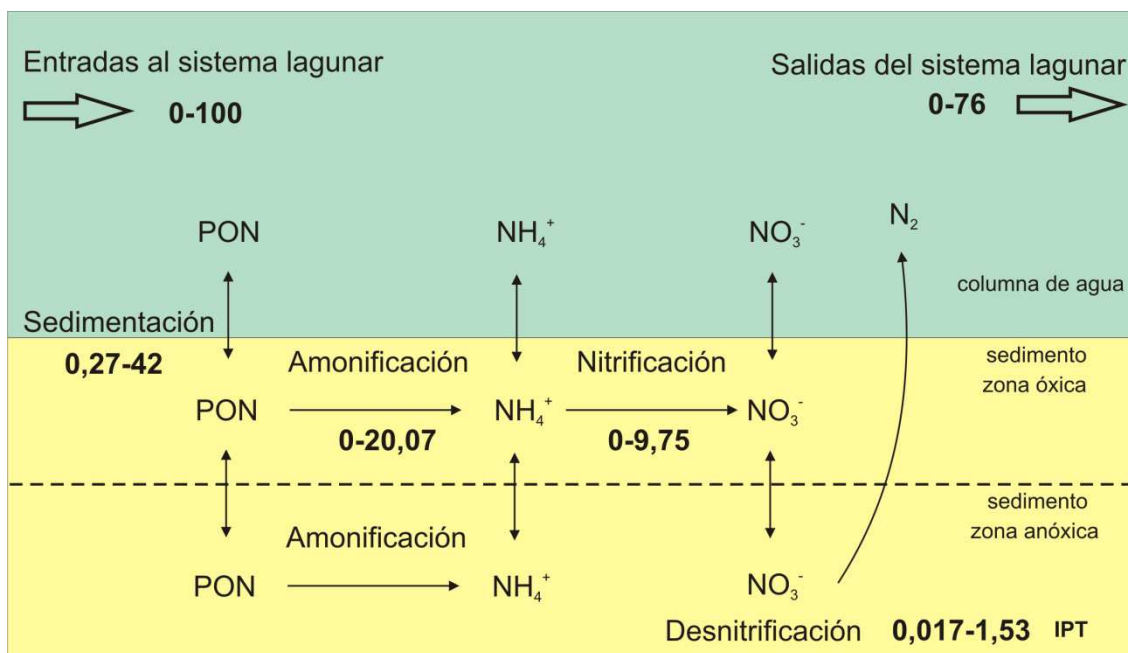
Por todo esto, la técnica del IPT arroja medidas puntuales que no son extrapolables al sistema lagunar en su conjunto y ésta subestima las tasas de desnitrificación con respecto a las obtenidas por el balance de masas. Otros autores también han encontrado amplias diferencias en las tasas de desnitrificación medidas por ambos métodos (Tabla 11.9).

Fuente	Desnitrificación ( $\text{mmol N m}^{-2} \text{d}^{-1}$ )	
	IPT	Balance de masas
Herrman & White (2008)	1,58	5,78
Mengis <i>et al.</i> (1997)	3,6-3,9	6,1
Risgaard-Petersen <i>et al.</i> (1999)	1,4	5,15
Este estudio	0,017-1,53	0-15

**Tabla 11.9.** Comparación de las tasas de desnitrificación medidas por la técnica del IPT y del balance de masas en estudios realizados en otras zonas del mundo.

Además de la variabilidad espacial horizontal, existe una vertical dentro del sedimento, relacionada con las variaciones de las condiciones óxicas y la distribución de las comunidades bacterianas (Boudreau & Jørgensen, 2001). La parte más superficial de la

interfase agua-sedimento es la zona más favorable para el proceso de nitrificación, debido a la presencia de oxígeno, materia orgánica y bacterias nitrificantes, junto con la sedimentación de nitrógeno orgánico particulado (Figura 11.25), en comparación con la nula nitrificación en el resto del sedimento y de la columna de agua (Pauer & Auer, 2000).



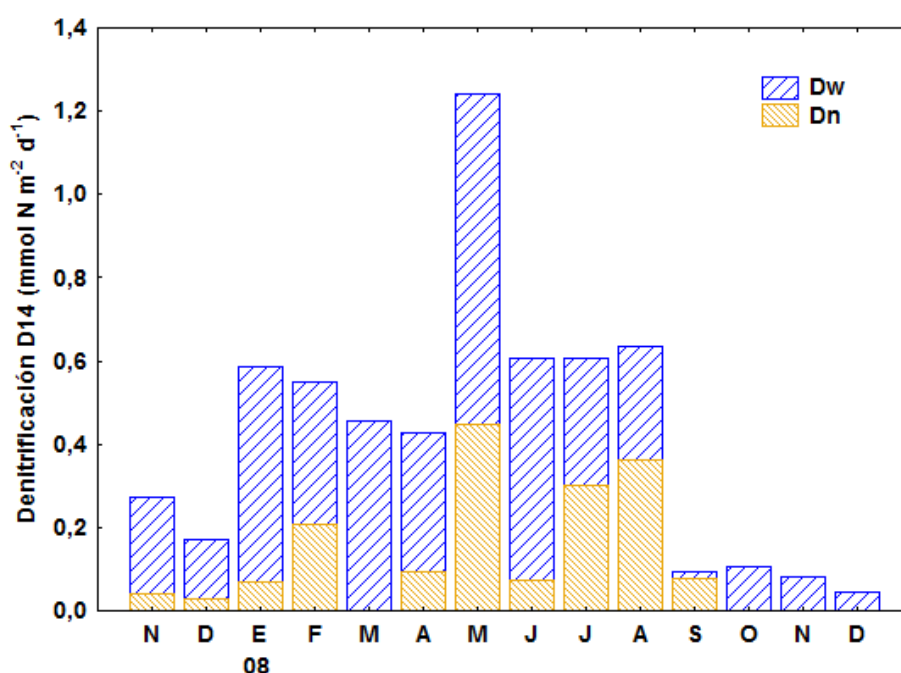
**Figura 11.25.** Tasas mínimas y máximas de las entradas y salidas del sistema lagunar Conceja-Tomilla y de los diferentes procesos relacionados con el nitrógeno en la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja. Las unidades son  $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ . PON significa nitrógeno orgánico particulado.

En las capas más profundas, bajo condiciones anaerobias, la desnitrificación es el proceso dominante. La amonificación puede darse en ambos microambientes, ya que el proceso se realiza a través de bacterias facultativas, aunque se ve favorecida en ausencia de oxígeno. De este modo, todos los procesos pueden ocurrir de forma simultánea, como ocurre en la laguna Conceja durante el final de la primavera y el verano (Figura 11.21), en zonas diferentes dentro del sedimento (Figura 11.25).

El espesor de la capa óxica depende de las condiciones fisicoquímicas del medio, muy variables, dado que el fondo lagunar no es plano, sino que presenta ondulaciones e irregularidades, creándose microambientes. Este podría ser el principal factor de control de los procesos relacionados con el nitrógeno en el fondo lagunar. El hecho de que las

tasas de desnitrificación sean más bajas que las de nitrificación y amonificación en la laguna Conceja (Figura 11.21) está relacionado con las condiciones óxicas en la zona bentónica durante prácticamente todo el año. La presencia de oxígeno disuelto desplaza la capa discontinua de potencial redox a zonas más profundas del sedimento, favoreciendo la nitrificación (Hall, 1984) (Figura 11.25). De este modo, se incrementa la distancia de difusión del nitrato desde la columna de agua hacia la zona de anoxia dentro del sedimento, dando lugar a tasas de desnitrificación más bajas (Figura 11.21).

Las condiciones óxicas también tiene relación con el tipo de desnitrificación, ya que los bajos niveles de oxígeno favorece la desnitrificación producida a partir del nitrato de la columna de agua (Dw) y disminuye la desnitrificación a partir del nitrato formado por nitrificación en el sedimento (Dn). Si se observa la Figura 11.26, Dw es superior a Dn desde noviembre de 2007 hasta julio de 2008, a pesar de que la laguna presentaba condiciones óxicas. Esto se debe a que durante este periodo, la nitrificación fue muy baja (Figura 11.21), quizá limitada por el proceso de amonificación.



*Figura 11.26. Tasas mensuales de desnitrificación a partir del  $^{14}\text{NO}_3^-$  presente en la laguna (D14), como resultado de la suma de la tasa promedio de desnitrificación del  $^{14}\text{NO}_3^-$  presente en la columna de agua (Dw) y la tasa promedio de desnitrificación del  $^{14}\text{NO}_3^-$  producida en el sedimento a partir del proceso de nitrificación (Dn), calculadas ambas para la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja. Valores, en  $\text{mmol N m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ .*

A partir de diciembre de 2007, el sistema lagunar se comportó como un sistema fluvial, por lo que las entradas elevadas de nutrientes favorecieron el proceso de amonificación, como se ha visto anteriormente, y el amonio producido, que es el factor principal limitante en el proceso de nitrificación (Jensen *et al.*, 1994), podría acumularse en la interfase agua-sedimento. Además, un incremento de la concentración de nitrato en la columna de agua aumenta considerablemente la  $D_w$ , como ha sido comprobado por numerosos autores (Jensen *et al.*, 1994; Risgaard-Petersen *et al.*, 1994). Por tanto, el incremento significativo del nitrato en el fondo lagunar durante este periodo (Figura 11.17c) quizá sea también responsable de las tasas más elevadas de  $D_w$ .

En los meses estivales, la  $D_n$  es prácticamente equivalente a la  $D_w$  (Figura 11.26). Esto se debe al aumento significativo del proceso de nitrificación durante dicho periodo (Figura 11.21). En el otoño de 2008, la desnitrificación, tanto en su forma  $D_w$  como en la  $D_n$ , es baja, debido al aumento de las condiciones óxicas en el fondo lagunar, que reducen significativamente el espesor de la capa anóxica del sedimento.

Por otra parte, la metodología presenta cierta incertidumbre. Como ya se ha comentado, la técnica IPT subestima los resultados y puede ser causante, en parte, de las bajas tasas de desnitrificación medidas en el sistema lagunar. Este hecho ha sido explicado por diversos autores como debido a varias causas: (1) el IPT no tiene en cuenta la producción de  $N_2O$ , que puede tener especial importancia en los sistemas acuáticos más contaminados (García-Ruíz *et al.*, 1998); (2) si no se logra la completa difusión del trazador desde la columna de agua hacia la zona anóxica del sedimento donde se produce la desnitrificación; (3) si el ajuste del tiempo no es el correcto, lo que produce el agotamiento del trazador por la incubación de muestras durante periodos de tiempo largos. En este trabajo, esta problemática no incide en los resultados ya que: (1) en la laguna Conceja el producto final principal de la desnitrificación es el  $N_2$ ; (2) en las incubaciones se utilizaron imanes que agitaban la columna de agua para una correcta difusión del trazador; y (3) la incubación se realizó durante dos días, tiempo suficiente para asegurar la correcta difusión del trazador, la cual se alcanza en 2h (Luijn *et al.*, 1996), lo que evita el agotamiento del trazador.

Con respecto a la nitrificación y amonificación, el mayor problema del *N-Serve* es que es volátil, por lo que podría no producir la inhibición completa del proceso de



nitrificación, pudiendo subestimar las tasas de amonificación y nitrificación (Hall, 1984). Este no ha sido el caso de este estudio, en el que el problema se ha solucionado repitiendo la adición del reactivo varias veces durante el periodo de incubación. Sin embargo, el propio método de toma de muestras en *cores* produce la aireación de la columna de agua, lo que incrementa la zona óxica del sedimento, sobreestimando la tasa de nitrificación y subestimando la de desnitrificación.

En síntesis, los procesos dominantes en la interfase agua-sedimento de la laguna Conceja fueron la amonificación aerobia y la nitrificación por la prevalencia de condiciones óxicas durante todo el periodo de estudio, mientras que la desnitrificación fue de menor importancia. Solamente en verano se reconoce un aumento en el espesor de la capa anóxica del sedimento, debido a una ligera disminución en la concentración de oxígeno disuelto, lo que favorece la amonificación anaerobia y la desnitrificación. Debido a que no hubo diferencias significativas en la concentración de oxígeno (Figura 11.16a), la desnitrificación no depende principalmente de éste, sino de otros factores como el proceso de nitrificación en el caso de Dn y el incremento de nitrato en la columna de agua en el caso de Dw. Los resultados obtenidos en este capítulo reflejan que todos los procesos biogeoquímicos relacionados con el nitrógeno y las interacciones entre ellos muestran una gran variabilidad espacial, horizontal y vertical, y temporal, debido esencialmente a los cambios en las variables físico-químicas.

---

## **XII. DISCUSIÓN GENERAL**

---



## **XII. DISCUSIÓN GENERAL**

La agricultura es una de las principales fuentes de contaminación difusa de los recursos hídricos por nitrógeno y fósforo (Almasri, 2007; Cherry *et al.*, 2008). Su creciente desarrollo durante las últimas décadas ha provocado que este tipo de contaminación represente un problema muy extendido en todo el mundo. De ahí surge la necesidad de estudiar diferentes aspectos relacionados con la contaminación de tipo no puntual, como su origen, su transporte y su destino en cuencas forestales, agrícolas y urbanas (Kaushal *et al.*, 2011), definir las y caracterizarlas (Gang *et al.*, 2005) o analizar los principales enfoques teóricos y económicos existentes para la regulación de dichas fuentes contaminantes (Xepapadeas, 2011).

En el Campo de Montiel, la actividad económica se basa en la agricultura, principal consumidora de agua, cuyo exceso de extracción hace que se sequen manantiales y lagunas, y responsable de las elevadas concentraciones de nitrato en el agua por la aplicación excesiva de los fertilizantes en los campos agrícolas. Por este motivo, el acuífero del Campo de Montiel se encuentra declarado como sobreexplotado (Real Decreto 393/1988 del 22 de abril) e incluido como zona vulnerable a la contaminación por nitratos (Resolución del 07/08/1998 de la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente).

En el Campo de Montiel, la interacción entre las aguas superficiales y subterráneas (Winter, 1999) se refleja principalmente en que el agua subterránea es la principal fuente de alimentación del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera. Ante el obligado cumplimiento de la Directiva Europea Marco del Agua por los Estados Miembros que exige el buen estado ecológico de las masas de agua, surge la necesidad de un profundo estudio sobre el funcionamiento y la evolución del acuífero, su interacción con las aguas superficiales y las afecciones que pueden repercutir en el sistema fluvio-lacustre, tanto desde el punto de vista de la cantidad como de la calidad. Dado que el funcionamiento del sistema presenta una elevada complejidad, es necesario su estudio conjunto para poder evaluar las mejores opciones de cara a su gestión. Turner *et al.* (2006) ya recalcaron la necesidad de asociar el estudio de la hidrología y la calidad de las aguas superficiales con los estudios hidrogeológicos regionales, hecho frecuentemente descuidado en los trabajos científicos de las últimas décadas.

El área de estudio de la presente Tesis Doctoral se localiza en la subcuenca de cabecera del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera. Es aquí donde se concentra la mayor densidad de parcelas agrarias, se producen las mayores extracciones de agua para regadío y se añaden altas cargas de fertilizantes nitrogenados al terreno para mejorar la producción del cultivo. Cualquier acción realizada en esta subcuenca supone un impacto directo sobre el estado ecológico de las aguas superficiales y subterráneas. Dado que el Campo de Montiel es un acuífero kárstico de funcionamiento complejo, con diferentes tipos de flujo subterráneo, esto afectará a su evolución hídrica, hidroquímica y al transporte de contaminantes (nitrato), afectando, a su vez, a la situación hídrica y a la composición química de las zonas de descarga. Todos estos aspectos se han estudiado de forma independiente en diferentes capítulos de la presente Tesis Doctoral, por lo que este capítulo de discusión general tiene por objeto relacionar los resultados obtenidos, facilitar su comprensión y obtener una visión global del funcionamiento del sistema.

## **XII.1. RECURSOS HÍDRICOS**

Los acuíferos kársticos presentan características propias que los diferencian del resto, ya que los conductos kársticos permiten la circulación del agua desde la superficie hasta las zonas de drenaje, mientras que la matriz porosa actúa como un almacén de agua. Estos acuíferos suponen un recurso hídrico estratégico en muchas regiones del mundo, como por ejemplo China, donde los primeros pozos para el uso del agua subterránea como abastecimiento o regadío se empezaron a construir hace más de 5000 años (Zhou *et al.*, 2011). La heterogeneidad de estos acuíferos los hace diferentes de cara a su exploración, explotación y gestión. El estudio del acuífero kárstico del Campo de Montiel se ha abordado teniendo en cuenta estas peculiaridades.

La precipitación es la única fuente de recarga del acuífero del Campo de Montiel. En la zona de estudio de la presente Tesis Doctoral, la recarga se ha calculado en  $28,3 \text{ hm}^3 \text{ a}^{-1}$  (Capítulo VIII, Apartado VIII.2.1). Las salidas de agua a través de los sistemas de drenaje, tales como el manantial y el arroyo del Ossero, representan 6,5 y 33% de la recarga respectivamente para el año hidrológico 2007-2008, de precipitaciones medias (Capítulo XI, Apartado XI.2.1). Estos datos encajan con el porcentaje de exportación

del 44%, entre octubre de 1995 y mayo de 1996, cuando todos los manantiales estaban activos tras un periodo de intensas lluvias, calculado por el CEDEX (2008).

Como se ha dicho anteriormente, la principal presión sobre los recursos hídricos es la agricultura debido a las extracciones de agua para riego. Desde 1997 a 2008, estas extracciones, reguladas a través de los planes de ordenación anuales, se fijaron entre 5-13  $\text{hm}^3 \text{a}^{-1}$  para todo el acuífero del Campo de Montiel. Este valor corresponde tan sólo a un 2-5,6% de la recarga total del acuífero. Sin embargo, dado que la mitad de las parcelas agrícolas de regadío se sitúan en la zona de cabecera del sistema, esto supone unas extracciones en la zona de estudio de entre 2,5-6,5  $\text{hm}^3 \text{a}^{-1}$  (Capítulo VIII, Figura 8.6), equivalentes al 9-23% de la recarga media calculada para esta zona (28,3  $\text{hm}^3 \text{a}^{-1}$ ), valores muy superiores a los obtenidos si se considera todo el acuífero.

La modelización de la zona de estudio con el programa MODFLOW de la zona de estudio, permitió realizar el balance hídrico desde 1997 hasta 2008. Se observó que el valor de la recarga durante esos once años fue equivalente al de la descarga (338  $\text{hm}^3$ ), subrayando la limitada capacidad de almacenamiento del acuífero (Capítulo VIII, Apartado VIII.2.2). Esto indica que el agua no queda almacenada en esta zona, por lo que cualquier extracción en el área genera un balance negativo. Las extracciones de agua subterránea para riego (56,3  $\text{hm}^3$ ) durante dicho periodo produjeron una disminución de las reservas del acuífero, afectando al caudal de los manantiales y al nivel de agua de las lagunas, dado que el agua infiltrada en el acuífero es drenada hacia las mismas.

Algunos autores han definido las características únicas de los lagos mediterráneos (pequeños, con área de influencia mayor que su tamaño, fuerte estacionalidad en su abastecimiento de agua, frecuentemente subterránea, y sometidos a la competencia por el agua por diferentes usuarios), que presentan mayor complejidad con respecto al concepto que se tiene de otros lagos templados (Álvarez-Cobelas *et al.*, 2005a). Está claro que los efectos que pueda tener el cambio climático en este tipo de sistemas lacustres será totalmente diferente al producido en otros climas más extremos, fríos o cálidos. Los escenarios futuros modelizados para el acuífero del Campo de Montiel en la presente Tesis Doctoral, tomando como horizonte el año 2021 y en los que se hace especial hincapié en cómo afectan al sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera,

tampoco son muy alentadores (Capítulo IX, Apartado IX.3.3). En el caso más favorable (A1), en el que la serie climática modelizada es la misma que la acontecida en la última década, la supresión total de las extracciones de agua para regadío produciría un incremento en el almacenamiento de solamente 1 hm<sup>3</sup> anual. En todos los demás escenarios, en los que aumentaría la cantidad de agua extraída para riego, se produciría una disminución en el almacenamiento y en el caudal de los sistemas de drenaje, que podrían permanecer secos entre un 46 y un 94% del tiempo total hasta el año 2021. La revocación de la declaración de sobreexplotación del acuífero y la recuperación de las extracciones de riego de 35 hm<sup>3</sup> a<sup>-1</sup>, tal y como solicita insistentemente la Comunidad de Regantes del Acuífero 24 (Vázquez-Márquez, 2011), supondría un volumen de extracciones en esta zona de 17,5 hm<sup>3</sup>, equivalentes al 62% del valor de la recarga, lo que pondría en grave peligro el funcionamiento del sistema fluvio-lacustre.

Estos resultados son alarmantes, y refuerzan los obtenidos en diferentes estudios previos que resaltan el futuro que afrontan los sistemas acuáticos ante la reducción de la precipitación por el cambio climático. En el informe del Grupo Intergubernamental de Expertos del Cambio Climático (IPCC, Bates *et al.*, 2008), se destaca que el análisis de los datos observados y las proyecciones climáticas apunta a que los recursos hídricos continentales son vulnerables y que el cambio climático puede producir un fuerte impacto en ellos, con un rango variado de consecuencias para la sociedad humana y los ecosistemas. Se recoge una amplia serie de estudios y evidencias que muestran la afección del cambio climático en los recursos hídricos, aunque se necesita mejorar la calidad y cantidad de los datos observados, muchas veces insuficiente, mejorar los modelos de proyecciones climáticas e implantar modelos de adaptación y mitigación.

El impacto del cambio climático en los ecosistemas acuáticos continentales españoles (EACE) ha sido estudiado por Álvarez-Cobelas *et al.* (2005b), quienes resaltan que parte de estos EACE pasarán probablemente a ser estacionales o desaparecerán, que se reduciría su biodiversidad, alterándose los ciclos biogeoquímicos, y que los sistemas más dependientes serán aquellos abastecidos por aguas subterráneas, como es el caso del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera. Iglesias *et al.* (2005) también destacan el hecho de que el cambio climático producirá una disminución de entre un 11 y un 22% de las aportaciones hídricas en la cuenca del Guadiana. En el último informe del Observatorio de la Sostenibilidad en España (OSE, 2011), se apunta que la magnitud

de estos cambios no puede precisarse, precisamente por la escasez de estudios y proyectos financiados sobre ese tema en España. Además, en el informe del IPCC (2007) se indica que existen muy pocos trabajos de investigación que estudien el impacto del cambio climático en el agua subterránea. Holman *et al.* (2012) recalca que quizá se deba a los costes de tiempo y computacionales que se requieren para realizar un análisis de este tipo, ya que, a la hora de llevar a cabo un análisis de esta envergadura, se necesita la realización combinada de modelos de proyecciones climáticas, hidrogeológicos y socioeconómicos.

Aunque los métodos para mejorar el aprovechamiento de los recursos se conocen bien (embalses, reutilización, disminución de la demanda para riego, desalación, etc.), la gestión y la planificación de los usos y de la demanda de agua continúa generando controversia y dificultades para conciliar a las partes interesadas (Martínez-Santos *et al.*, 2008a y b). El Plan Especial del Alto Guadiana (BOE, 2008), creado y defendido por parte de los organismos gestores del agua en la región, cuya acción principal es la compra de derechos de agua, tiene un futuro incierto debido a la actual crisis económica mundial. Foster & Ait-Kadi (2012) defienden una gestión integrada de los recursos hídricos y destacan la necesidad de una coordinación política, modificaciones legales, una fuerte financiación pública y mecanismos de participación de las partes interesadas. Probablemente, mientras no se alcance esta situación, el futuro de estos ecosistemas acuáticos continentales continuará siendo impreciso.

Por otra parte, el cambio climático también puede producir efectos en la calidad química del agua subterránea, alterando los procesos hidrogeoquímicos característicos de cada unidad hidrogeológica. Desde el punto de vista hidrogeoquímico, la modelización con NETPATH ha mostrado que la infiltración del agua de lluvia produce la disolución de calcita ( $0,01 \pm 0,008 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}$ ) en las zonas de recarga del acuífero (aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas), contribuyendo al desarrollo del karst (Capítulo VII, Apartado VII.4). La recarga difusa sería la responsable del desarrollo del epikarst, por lo que si ésta alcanza la zona saturada presentará estados de sobresaturación en ambos minerales, calcita y dolomita. La recarga alogénica durante los meses más lluviosos o lluvias de tipo torrencial, cuya existencia queda demostrada por los valores bajos de saturación en calcita y dolomita de las zonas de descarga, no contribuye al aumento del nivel piezométrico de la roca matriz, pero es responsable de la disolución y, por ende, del



ensanchamiento de las fracturas y canales, creando un *halo friable* (Moore *et al.*, 2010). En un estudio más reciente, Langston *et al.* (2012) demostraron que la recarga de tipo alogénico no sólo aumenta la porosidad del *halo friable*, sino que el aumento y la disminución del caudal dentro de los conductos crea un reflejo en el nivel piezométrico de su entorno, y este movimiento produce otra amplia zona vertical de disolución inmediatamente por encima de la red de conductos. Estos aspectos indican que todavía resta mucho para conocer en profundidad los efectos del tipo de recarga en los acuíferos kársticos.

Por otra parte, la infiltración del agua de lluvia también produce, durante los meses húmedos o en las épocas más lluviosas, otros procesos en las áreas de descarga del acuífero, como en la zona de cabecera de la laguna Conceja o en la zona noroccidental del acuífero, tales como la disolución de yeso, que aporta el exceso de calcio necesario, y el proceso de dedolomitización (aguas bicarbonatadas cálcico-magnésicas sulfatadas) (Capítulo VII, Apartado VII.4). Este proceso también incrementa la porosidad ( $0,06 \pm 0,04 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}$ ), cinco veces superior a la generada por el proceso de disolución de calcita, por lo que podría ser el responsable de los procesos de karstificación y subsidencia en las zonas de descarga del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera.

El análisis anterior demuestra que, para un momento determinado, la composición química en un punto situado en una fractura o canal de disolución puede ser totalmente diferente a la del agua subterránea presente en la zona saturada de la matriz porosa a pocos metros de distancia, lo que demuestra, una vez más, la importancia de un buen diseño de la red de control.

En resumen, el proceso de karstificación en el acuífero del Campo de Montiel se produciría por disolución de calcita en las zonas de recarga y por dedolomitización en las zonas de descarga, principalmente en los meses más lluviosos (Capítulo VII, Figura 7.15). Si se tiene en cuenta el efecto del cambio climático, que aumentaría las lluvias de tipo torrencial en las zonas semiáridas favoreciendo la recarga alogénica o episódica (IPCC, 2007), el poder de disolución de la precipitación incrementaría el desarrollo kárstico, lo que aumentaría la frecuencia de los fenómenos de subsidencia y colapso.

## **XII.2. BIOGEOQUÍMICA DEL NITRÓGENO EN UNA CUENCA COMPLEJA: SUELO-ACUÍFERO-LAGO**

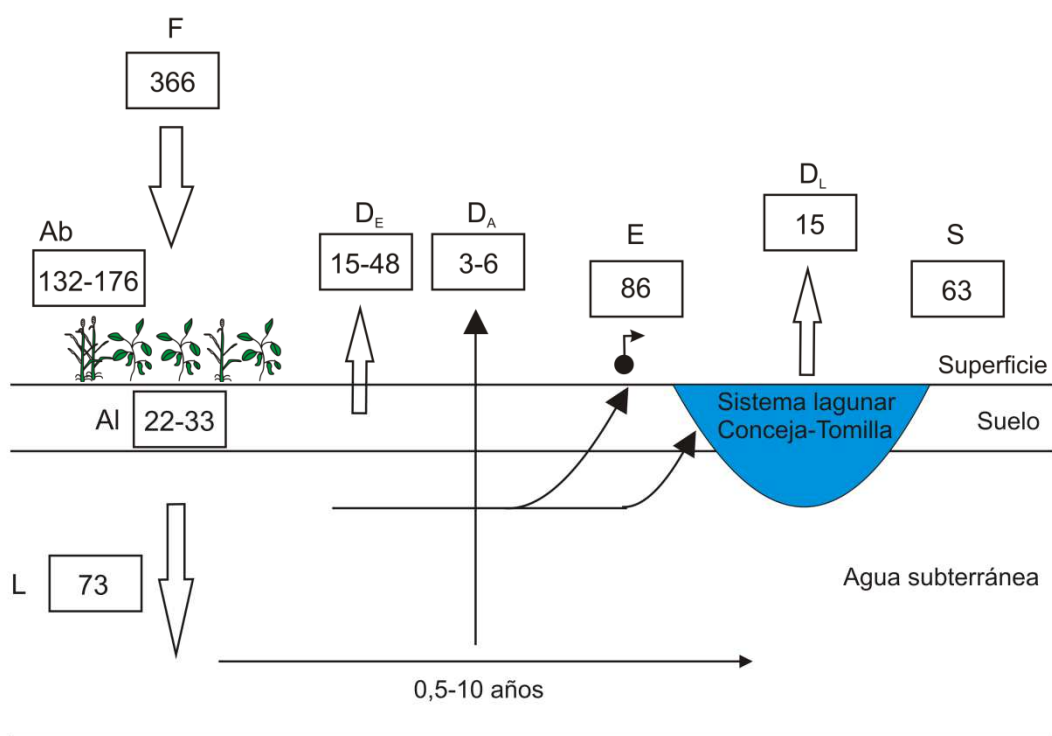
Tal y como ya pusieron de manifiesto Turner *et al.* (2006) y Galloway *et al.* (2008), es necesaria la cooperación interdisciplinaria de científicos de diferentes áreas (hidrología, hidrogeología, hidrología isotópica, microbiología, etc) para abordar y mejorar la comprensión del destino y el transporte de los contaminantes difusos en las cuencas agrícolas. Atendiendo a esta necesidad, en este apartado de la presente Tesis Doctoral se aborda el problema en su conjunto.

El acuífero del Campo de Montiel presenta elevadas concentraciones de nitrato, superiores a los 50 mg l<sup>-1</sup> establecidos como límite máximo por la legislación (Capítulo X, Apartado X.1.1). Las concentraciones de nitrato en el agua subterránea varían estacionalmente, siendo superiores en la estación más lluviosa (otoño), tal y como se ha observado en otros acuíferos kársticos del mundo (Pacheco & Cabrera, 1997; Lang *et al.*, 2006). La composición química del agua subterránea no sólo depende de la composición del agua de lluvia, la estructura geológica y mineralógica del acuífero y los procesos hidrogeoquímicos que se producen dentro del mismo (disolución de calcita, dedolomitización, etc.), sino que también depende de la actividad antrópica, que puede ocasionar procesos de contaminación y afectar a la composición del agua subterránea.

El análisis de los isótopos estables de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato presente en el agua subterránea mostró que el origen de la contaminación por nitratos es la aplicación de fertilizantes en las parcelas agrícolas (Capítulo X, Apartado X.1.2). La concentración de nitrato en el agua subterránea es máxima en otoño, debido a que las primeras lluvias disuelven el nitrógeno acumulado en el suelo yermo procedente de los excedentes del ciclo agrícola. Esto es coherente con las tasas de lixiviación calculadas (Capítulo VIII, Apartado VIII.3.2), siendo superiores en primavera y otoño en comparación con el resto de las estaciones del año.

En el acuífero del Campo de Montiel, las tasas de lixiviación de nitrógeno son excesivas. Esto se observa mejor realizando un balance de nitrógeno anual, para lo cual se han usado los resultados de los capítulos anteriores de la presente Tesis Doctoral. La aplicación media de fertilizantes es de 122 kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup> (Capítulo VIII, Apartado

VIII.3.2), lo cual, teniendo en cuenta el número total de hectáreas dentro de la cuenca de estudio, supone unas  $366 \text{ Tm N a}^{-1}$  (Figura 12.1). Parte de ese nitrógeno queda retenido en el suelo, que actúa como un almacén y acumula aproximadamente entre un 6-9% ( $22-33 \text{ Tm N a}^{-1}$ ) de las entradas de nitrógeno (Seitzinger *et al.*, 2006; Galloway *et al.*, 2004; Almasri, 2007; Schlesinger, 2009).



**Figura 12.1.** Transformaciones biogeoquímicas del nitrógeno en la cuenca agrícola de estudio, incluyendo el suelo, el acuífero y las lagunas. Los procesos vienen indicados por: F, fertilización nitrogenada; Ab, absorción de N por los cultivos; Al, almacenamiento de N en el suelo; L, lixiviación de N hacia el agua subterránea;  $D_E$ , desnitrificación edáfica,  $D_A$  desnitrificación en el acuífero y  $D_L$ , desnitrificación lacustre, todas en forma de  $\text{N}_2$ ; E y S, entradas y salidas superficiales de N en el sistema lagunar Conceja-Tomilla. Se asume que el aporte subterráneo del acuífero a la laguna es despreciable (Capítulo XI, Apartado XI.2.4). Los valores están dados en  $\text{Tm N a}^{-1}$ . El tiempo que tardaría una molécula de agua en alcanzar el sistema lagunar desde las zonas agrícolas se ha calculado en 6-24 meses desde las áreas más próximas y hasta 10 años desde las más alejadas.

En esta cuenca agrícola, existen tres procesos principales que actúan como sumideros de nitrógeno o son responsables de su eliminación (lixiviación, exportación y desnitrificación), contralados por dos factores como la hidrología y la hidrogeología como ponen de manifiesto Lohse *et al.* (2009).

En la cuenca agrícola del Campo de Montiel, la lixiviación de nitrógeno hacia el agua subterránea constituye el principal sumidero de nitrógeno, siendo del orden del 20% ( $73 \text{ Tm N a}^{-1}$ ) del total de fertilizante aplicado (Capítulo VIII, Apartado VIII.3.2). Dado que el acuífero del Campo de Montiel transfiere parte de su agua hacia la unidad hidrogeológica de la Mancha Occidental también llegarán a la misma los altos contenidos en nitrógeno. Los tiempos de residencia del agua, entre cinco meses y diez años, calculados para las zonas de canales y fracturas en la zona de cabecera del acuífero (Capítulo VIII, Apartado VIII.2.2), podrían indicar que el nitrógeno está siendo transportado muy velozmente hacia la Llanura Manchega. Sin embargo, el flujo más lento en la matriz porosa, superior incluso a los cuarenta años, hace el agua subterránea del acuífero del Campo de Montiel se comporte como un almacén, en el que la contaminación puede permanecer durante décadas. Por este motivo, la unidad hidrogeológica de la Mancha Occidental podría recibir en las próximas décadas el máximo de la pluma de contaminación de nitrógeno procedente de las áreas agrícolas del acuífero del Campo de Montiel. Schlesinger (2009) también identificó el agua subterránea como el principal almacén de nitrógeno, hacia la que son lixiviadas aproximadamente  $15 \text{ Tg N a}^{-1}$  globales, lo que constituye aproximadamente el 10% del total del nitrógeno antropogénico aplicado en la superficie terrestre. El mismo porcentaje de lixiviación de nitrógeno fue obtenido por Aquilina *et al.* (2012) en la región de Bretaña (Francia) y subrayan la importancia de los acuíferos como almacenes permanentes de nitrógeno.

Por otra parte, la exportación de nitrógeno a través de la red de agua superficial constituye otro mecanismo importante de eliminación de nitrógeno en el acuífero del Campo de Montiel. La exportación hacia el arroyo del Ossero y la laguna Conceja equivale al 22-23% ( $86 \text{ Tm N a}^{-1}$ , Figura 12.1) del fertilizante aplicado (Capítulo XI, Apartado XI.2.4). Aunque se restringiera la aplicación de fertilizantes en el área en los próximos años, la exportación de nitrógeno continuaría siendo de gran importancia al recibir el nitrógeno almacenado en el agua subterránea drenada hacia los arroyos y lagunas. Kennedy *et al.* (2009) encontraron una relación inversa entre la concentración de nitrato y la edad del agua subterránea que descargaba en un arroyo de Carolina del Norte; calcularon un tiempo de entre 20-30 años entre la entrada de nitrato hacia el agua subterránea procedente de las actividades agrícolas y la salida del mismo mediante su

descarga hacia el arroyo. Queda patente la repercusión que esto tiene en la gestión de la calidad del agua en una cuenca.

Álvarez-Cobelas *et al.* (2008) vieron que el nitrógeno orgánico, procedente principalmente de áreas forestales, es la principal forma de nitrógeno exportado en las cuencas a nivel global. Quizá este análisis podría cambiar en las próximas décadas, ya que si los acuíferos representan almacenes temporales de nitrato con elevados tiempos de tránsito y gran parte de las aguas superficiales están alimentadas por agua de origen subterráneo, en un futuro la principal forma de nitrógeno exportado sería el nitrato procedente de las actividades agrarias. Tal y como sugieren Álvarez-Cobelas *et al.* (2008), lo más adecuado sería un enfoque del tipo *caso a caso*, basado en estudios locales o regionales detallados para predecir la exportación de nitrógeno global.

Por otra parte, la desnitrificación es el único proceso de eliminación del nitrógeno reactivo (Nr), que pasa de nuevo a formar parte de la fase gaseosa como N<sub>2</sub>. En el Campo de Montiel, de entre todos los ecosistemas (suelo, acuífero y lago), la desnitrificación en la zona edáfica es más eficaz, estimada en 6-20 kg N ha<sup>-1</sup> a<sup>-1</sup>, lo que equivale al 4-13% (15-48 Tm N a<sup>-1</sup>, Figura 12.1) del fertilizante aplicado. Seitzinger *et al.* (2006) ya evidenciaron la capacidad de los suelos para eliminar el nitrógeno por desnitrificación, que de forma global supone más de 120 Tg N a<sup>-1</sup>, muy superior a la desnitrificación producida en los ecosistemas acuáticos, como lagos, ríos, estuarios, océanos o agua subterránea.

La desnitrificación en el agua subterránea está influida por los tiempos de tránsito y, por tanto, por el tiempo de interacción con la roca matriz. La modelización del transporte de nitrato con el programa MT3D mostró que el mejor ajuste se produce para un tiempo de vida media del nitrato comprendido entre 6 y 8 años (Capítulo VIII, Apartado VIII.3.1). Considerando estos tiempos, se obtiene que la desnitrificación en el agua subterránea es capaz de eliminar entre el 6,25 y 8,33% del nitrógeno total lixiviado de forma anual, lo que equivale hasta 6 Tm N a<sup>-1</sup> (Figura 12.1). La desnitrificación calculada en el mes más favorable mediante incubaciones de muestras de agua subterránea en el laboratorio es del orden de 0,172-35,110 μmol N l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> (Capítulo X, Apartado X.2.2). Estas tasas equivalen al 0,02-4,5% (3 Tm N a<sup>-1</sup>, Figura 12.1) del total de nitrógeno lixiviado desde las parcelas agrícolas.

El análisis anterior evidencia la incapacidad del acuífero del Campo de Montiel para atenuar la contaminación por nitratos y que la desnitrificación es mucho más importante en el agua superficial. Esto se debe a que la mayoría de los acuíferos libres no reúnen las condiciones necesarias para que se produzca la desnitrificación (Rivett *et al.*, 2007), ya que presentan condiciones óxicas y bajas concentraciones de materia orgánica (COD) (Lohse *et al.*, 2009). Aunque Seitzinger *et al.* (2006) calcularon que la desnitrificación global en el agua subterránea es superior a la producida en el agua superficial, también reflejan el hecho de que ésta depende esencialmente de la hidrogeología y mineralogía característica de cada acuífero. En el Campo de Montiel, al tratarse de un acuífero kárstico no confinado, el agua de lluvia se infiltra muy rápidamente a través de las fisuras, fracturas y canales de disolución, presentando condiciones óxicas, elevadas concentraciones de nitrato y de materia orgánica (COD) y menores tiempos de residencia del agua. El agua en la zona saturada de la matriz porosa presenta las condiciones contrarias, con menores concentraciones de nitrato y de materia orgánica y mayores tiempos de residencia. Ninguno de los dos medios reúne las condiciones necesarias para facilitar el proceso de desnitrificación. Sin embargo, los conductos podrían ceder agua temporalmente a la matriz porosa, por lo que si, de forma local, se alcanzaran las condiciones anóxicas, podría darse el proceso de desnitrificación, ya que las bacterias desnitrificantes suelen crecer en las zonas del *halo friable*, con un tamaño de poro mayor y más próximas a la red de fracturación y, por tanto, con mayor disponibilidad de nitratos (Iqbal & Hiscock, 2011).

El nitrato procedente de las áreas agrícolas más próximas a la laguna Conceja prácticamente no vería reducida su concentración antes de alcanzar la misma, debido a su rápida exportación a través de la red de fracturación en la que, además, los procesos de fricción podrían evitar el crecimiento bacteriano (Iqbal & Hiscock, 2011). Desde las zonas agrícolas más alejadas, el mayor tiempo de residencia del agua podría aumentar el proceso de desnitrificación. Esto explicaría el hecho de que en épocas de flujo bajo, las concentraciones de nitrato que presentan el manantial del Ossero, el arroyo del Ossero o la propia laguna Conceja sean ligeramente inferiores, ya que el agua procede de líneas de flujo con elevados tiempos de tránsito que permite una desnitrificación más efectiva. Por el contrario, en momentos de flujo elevado las concentraciones de nitrato aumentan debido a los menores tiempos de tránsito (Capítulo XI, Apartado XI.2.3).

Otras zonas favorables para producirse la desnitrificación están ubicadas en los alrededores de las zonas de descarga, donde confluyen las líneas de flujo de agua superficial y subterránea (McClain *et al.*, 2003; Vidon *et al.*, 2010). Esto se ha demostrado en el acuífero del Campo de Montiel, ya que la desnitrificación adquiere mayor importancia en las áreas próximas a las zonas de descarga, donde se constata el enriquecimiento de los isótopos estables de  $\delta^{15}\text{N}$  y  $\delta^{18}\text{O}$  del nitrato, lo cual se explica porque en las zonas donde el nivel freático se encuentra próximo a la superficie es más factible la presencia de materia orgánica (Capítulo X, Apartado X.2.3). Balestrini *et al.* (2008) identificaron una zona pantanosa anexa al lago Candia al norte de Italia, rica en donantes de electrones y pobre en oxígeno y nitratos, como la zona más favorable para el proceso de desnitrificación en el agua subterránea. Estas zonas de descarga son consideradas como los lugares más favorables para la desnitrificación (*hotspots*) (Craig *et al.*, 2010; Groffman *et al.*, 2009).

Tal y como recomendaron Rivett *et al.* (2008), sería óptimo seguir investigando para mejorar el conocimiento actual sobre la influencia que puedan tener el carbono orgánico, el azufre y el hierro como donantes de electrones, la presencia de co-contaminantes (toxicidad de los pesticidas en las bacterias desnitrificantes) y las restricciones físicas para la actividad microbiana que presentan los acuíferos de doble porosidad en el estudio de la desnitrificación en el agua subterránea. Por este motivo, la desnitrificación en los suelos es superior, debido a la mayor presencia de materiales esenciales como el nitrógeno y COD, que crean zonas anóxicas, condiciones más difíciles de alcanzar en el agua subterránea y superficial de este tipo de acuíferos (Lohse *et al.*, 2009).

En el conjunto lagunar Conceja-Tomilla, la desnitrificación, calculada mediante el método del balance de masas, elimina el 20% ( $15 \text{ Tm N a}^{-1}$ , Figura 12.1) de media de las entradas totales anuales de nitrógeno ( $86 \text{ Tm N a}^{-1}$ ) a la laguna Conceja (Capítulo XI, Apartado XI.2.5).  $63 \text{ Tm N a}^{-1}$  (Figura 12.1) se exportan aguas abajo del sistema lagunar. Sin embargo, la desnitrificación producida en las siguientes lagunas que conforman la cadena de lagos, como en la laguna Colgada, que elimina el 47% de las entradas totales de nitrógeno a la misma (Piña-Ochoa, 2007), hace que la concentración de nitrógeno de las lagunas más bajas sea considerablemente inferior a la de las lagunas altas (Álvarez-Cobelas *et al.*, 2007). Teniendo en cuenta que la mayor parte del  $\text{Nr}$

presente en los ríos es desnitrificado en las zonas costeras (Seitzinger *et al.*, 2006; Schlesinger, 2009), y devuelto a la fase gaseosa como  $N_2$ , la exportación de nitrógeno a través de esorrentía superficial quizá represente uno de los métodos más eficaces para la eliminación de nitrógeno de forma global. David *et al.* (2006) estudiaron la desnitrificación en una presa de Illinois que recibe entradas elevadas de nitrógeno a través de los ríos y encontraron que el 58% de dichas entradas son desnitrificadas, disminuyendo la exportación de nitrógeno aguas abajo hasta el Golfo de México; destacan el papel de estos sistemas fluviales como sumidero del nitrógeno de las zonas agrícolas.

En resumen, del balance anual de nitrógeno en la cuenca agrícola del Campo de Montiel se deduce que únicamente un 36-48% ( $132-176 \text{ Tm N a}^{-1}$ , Figura 12.1) del total de fertilizante aplicado es absorbido por las plantas. Este porcentaje podría disminuir si se tiene en cuenta el proceso de volatilización de amoníaco, estimado en un 3-50% del fertilizante orgánico aplicado (Stevenson, 1986; Almasri, 2007). Pese a que la lixiviación de nitrógeno hacia el agua subterránea y la exportación de nitrógeno hacia el agua superficial ofrecen porcentajes muy similares en la cuenca (Figura 12.1), la exportación de nitrógeno representa un más eficaz para mitigar la contaminación, ya que las tasas más elevadas de desnitrificación en los arroyos y lagunas permiten su eliminación hacia la fase atmosférica. Por el contrario, los elevados tiempos de tránsito del agua subterránea y la baja capacidad de desnitrificación que presenta, hacen del acuífero del Campo de Montiel un verdadero sumidero de nitrógeno en el que permanece retenido durante décadas.

### **XII.3. RECOMENDACIONES DE GESTIÓN**

El cambio climático producirá un aumento de las temperaturas y cambios en la magnitud e intensidad de las precipitaciones, con un incremento de los eventos extremos, como lluvias torrenciales y sequías (IPCC, 2007). En las zonas semiáridas como el Campo de Montiel, si debido al cambio climático aumentasen los episodios extremos, como las lluvias de tipo torrencial, éstas pasarían directamente a la red de cavidades, fracturas y canales de disolución, exportándose aguas abajo mediante un flujo de tipo rápido y turbulento sin apenas interacción con la roca matriz. Esto no



contribuye significativamente a la recarga y no produce incrementos de nivel piezométrico del flujo basal, ya que es en temporadas húmedas cuando los eventos de precipitación facilitan el *efecto pistón* (Aquilina *et al.*, 2006; Lange *et al.*, 2010). Se haría cada vez más acusada la diferenciación del nivel piezométrico de la red de canales y fracturas con respecto al nivel piezométrico basal de la roca matriz, que iría disminuyendo paulatinamente. Esto indica que la disponibilidad de agua podría ser, incluso, más limitada. Por ello, hay que resaltar la necesidad de incluir ambos tipos de recarga dentro de los modelos climáticos globales (GCM), ya que éstos tienen en cuenta únicamente la de tipo difuso y no consideran la recarga episódica, tan importante en estas regiones cuando no existen salidas naturales de agua de gran magnitud y la capacidad de retención de agua es elevada (Crosbie *et al.*, 2012), hecho que no ocurre en el acuífero del Campo de Montiel.

Queda patente la vulnerabilidad de la zona de cabecera del acuífero, observándose la preponderancia del impacto del cambio climático sobre los impactos antropogénicos en referencia a los recursos hídricos (Capítulo IX). La ubicación de las parcelas agrícolas de regadío en esta zona no permite la sostenibilidad del sistema fluvio-lacustre ni a medio ni a largo plazo. Como se ha dicho anteriormente, el hecho de que las máximas extracciones para regadío se concentren en la cabecera de las lagunas de Ruidera se debe a que en esta zona la transmisividad es más elevada, debido a la intensa fracturación del acuífero, lo que proporciona caudales específicos más altos y mayor eficiencia de los pozos. En otras zonas del acuífero, las transmisividades son inferiores y no permiten la extracción de grandes cantidades de agua, por lo que pueden hacer económicamente inviables las explotaciones agrícolas de regadío. Por tanto, la *opción cero extracciones*, fomentando la agricultura de secano e implantando un sistema de conservación y diversificación de los usos del agua, se hace cada vez más recomendable. Quizá, únicamente en periodos húmedos se podrían permitir los riegos, pero la gestión de las fincas agrícolas se vería dificultada al tener que cambiar los usos dependiendo de la climatología. La agricultura necesita adaptarse no sólo al cambio climático, sino también a las condiciones propias de su entorno y otros factores de riesgo, como el del mercado y el desarrollo sostenible desde un punto de vista multidisciplinar (Howden *et al.*, 2007).

Con respecto a la calidad, en el acuífero del Campo de Montiel, la tasa media de aplicación de fertilizantes es de 122 kg N ha<sup>-1</sup>, tres veces superior a la cantidad recomendada para otras zonas próximas (Peña-Haro, 2009). Es necesario el ajuste de estas tasas a las necesidades reales de la planta, aunque debido a los diversos procesos biogeoquímicos a los que se ve sometido el nitrógeno y a la complejidad y heterogeneidad de los acuíferos kársticos, encontrar la dosis adecuada es realmente difícil. Además, una reducción de las tasas de fertilización implicaría un menor desarrollo de la planta y, por lo tanto, una disminución de la rentabilidad de la explotación.

Se necesita diseñar un marco conceptual para controlar y minimizar la concentración de nitrato en el agua subterránea, tomando decisiones a partir de un análisis multicriterio, en el cual la utilización de un mapa de usos del suelo y la modelización, siguiendo las vías del nitrógeno desde la superficie del suelo hasta el agua subterránea, constituirían herramientas imprescindibles (Almasri, 2007). Pese a la existencia de procesos naturales de eliminación de nitrato (desnitrificación) y otros métodos tecnológicos más complicados y costosos, la prevención continúa siendo la mejor herramienta para evitar la lixiviación de nitrógeno. El empleo de códigos de buenas prácticas agrarias, entre los cuales hay que considerar los cambios de los métodos de cultivo, las tasas fiscales, los límites máximos de aplicación de fertilizantes, la conveniencia de rotación de los cultivos, el uso de sistemas eficientes de riego y la difusión de campañas de asesoramiento, disminuiría los efectos negativos de la agricultura en la calidad química del agua subterránea. Es recomendable, incluso, la realización de balances pormenorizados de nitrógeno en los suelos (forestales y agrícolas), teniendo en cuenta todos los procesos biogeoquímicos involucrados, para minimizar los coeficientes de exportación de nitrógeno, especialmente por la escorrentía generada tras precipitaciones intensas.

Estas medidas de prevención deberían constituir una prioridad en aquellos países menos contaminados. Por ejemplo, Schindler *et al.* (2006) vieron que la contaminación de las aguas superficiales y subterráneas de Canadá comienza a representar un problema debido a la rápida expansión de la población humana, de la industria y la agricultura y alertan de la necesidad de ponerle freno antes de que la situación sea irremediable. Quizá sea demasiado tarde para algunas zonas de Europa. Tal y como aseguran O'Shea

& Wade (2009), aunque la política fiscal y la gestión pueden dar lugar a cambios significativos en el uso de la tierra y a la disminución de fertilizantes nitrogenados aplicados, la magnitud de estos cambios no se verían reflejados en una reducción de la concentración de nitrato en el agua superficial y subterránea, debido al enorme *stock* de nitrato presente en las zonas saturadas y no saturadas. Esto ocurre en el acuífero del Campo de Montiel, en el que, tal y como se ha explicado anteriormente, la contaminación por nitratos permanecerá en el acuífero durante varias décadas, debido a los elevados tiempos de tránsito del agua subterránea, aunque se suprimiera por completo la adición de fertilizantes en el área. Las lagunas de Ruidera, abastecidas principalmente por agua subterránea, también se verán afectadas, por lo que eliminar la contaminación por nitratos en las aguas superficiales y subterráneas del Campo de Montiel de cara al cumplimiento de la Directiva Marco de Agua para el año 2015 o 2021, resulta claramente improbable. Cherry *et al.* (2008) hacen una revisión de los métodos existentes para minimizar la pérdida de nutrientes procedentes de la agricultura y llegan a la conclusión de que es improbable que, de forma general, las masas de agua, esencialmente las subterráneas, lleguen al buen estado ecológico requerido en tan poco tiempo, independientemente del método utilizado, debido a los elevados tiempos de tránsito que presentan. Por este mismo motivo, Jackson *et al.* (2007) destacan la conveniencia y necesidad de considerar escalas temporales de varias décadas en la gestión de nutrientes.

En el futuro, el nivel crítico de entradas de nitrógeno hacia los sistemas lagunares deberá ser mucho menor para mantener el buen estado ecológico de los lagos mediterráneos (Jeppesen *et al.*, 2011). Establecer perímetros de protección en las zonas de drenaje del acuífero del Campo de Montiel (manantiales, arroyos, etc.) podría ser una herramienta útil para mitigar los efectos de la contaminación por nitratos. En la práctica, es muy difícil definir perímetros de protección en medios karstificados, debido a sus características geológicas tan complejas, su elevada heterogeneidad, su funcionamiento hidrológico, su triple porosidad y la complejidad de los procesos de transporte de contaminantes. Milanovic (2004) propuso una serie de criterios entre los que se incluyen un perímetro de 50 m alrededor de todos los manantiales y zonas de descarga principales; un área de protección elevada alrededor de aquellas áreas que conectan directamente con los manantiales por recarga alogénica a través de conductos, canales y fracturas en un tiempo inferior a 24 h; y un área de protección intermedia en aquellas

conductos que conectan con las zonas de descarga en un tiempo de hasta 10 días, mientras que el resto se considerarían las áreas de mínima protección. Sin embargo, queda mucho para poder establecer este tipo de criterios en el acuífero del Campo de Montiel.

#### **XII.4. ESTUDIOS FUTUROS**

En futuros proyectos serían necesarios ciertos estudios para mejorar la comprensión hidrogeológica del sistema, como ensayos con trazadores naturales y artificiales (Shapiro, 2011), técnicas geofísicas como tomografía eléctrica y resonancia magnética (Chalikakis *et al.*, 2011; Pérez-Bielsa *et al.*, 2012), análisis estocásticos y de series temporales si se mejorasen los datos de observación (Panagopoulos & Lambrakis, 2006; Gárfias-Soliz *et al.*, 2010) y métodos de modelización (Kuniansky *et al.*, 2008), para definir la estructura del karst y establecer la localización, geometría y caracterización del flujo de la red de conductos de disolución en este área (Bakalowicz, 2005; Quinn *et al.*, 2006) y poder definir los perímetros de protección anteriormente mencionados. Esto sería de utilidad para los diversos organismos que gestionan la cuenca, ya que es necesario establecer una buena red de control única nueva y competitiva, tanto de piezometría como de calidad, en la que no fuera tan importante la distribución espacial, sino la localización del punto dentro de la estructura kárstica, aumentando los puntos de control en la matriz porosa y en el *halo friable* y en los alrededores de las zonas de descarga. Sería positivo realizar piezómetros a diferentes profundidades o multipiezómetros, los cuales algunos podrían contar con la instalación de medidores continuos de nivel o incluso con sensores multiparamétricos. Además, esta red debería medir tanto la piezometría como la calidad del agua, como mínimo de forma bianual, en momentos de aguas altas (primavera) y aguas bajas (finales del verano), y asegurando la continuidad de la serie de datos, sin interrupciones.

Para reconstruir las tendencias históricas de evolución de la piezometría y de la calidad de agua en ausencia de una serie de datos histórica óptima, se podría utilizar la metodología propuesta por Browne & Guldan (2005) y esto podría usarse para proyectar y evaluar los efectos que puedan tener las decisiones tomadas por parte de los organismos gestores sobre la calidad del agua.

Además, podría utilizarse un código de modelización que permita la simulación de ambos tipos de flujo subterráneo (matriz y fracturas-conductos), como MODFLOW-CFP (Capítulo III, Apartado III.2.2.1), para comprobar la influencia de la red kárstica en el control del flujo subterráneo. La realización de un balance de nitrógeno en el suelo mediante la utilización de un código de modelización, como por ejemplo SWAT (Capítulo III, Apartado III.2.1), acoplándolo con el código de modelización del flujo subterráneo, describiría de forma precisa el transporte de contaminantes en la cuenca agrícola.

Con respecto a la identificación de la fuente contaminante de nitratos, se recomienda el análisis conjunto de los isótopos estables de N, B y Sr, tanto en el agua superficial como en la subterránea (Capítulo II, Apartado II.2.4.1), debido a que los isótopos del B y Sr también varían con la fuente contaminante, pero no están sometidos a procesos de transformación biogeoquímica como el N. Además, el análisis multisotópico del  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$  permitiría identificar qué tipo de desnitrificación (autótrofa o heterótrofa) es la responsable de la atenuación de nitratos en el acuífero (Capítulo III, Apartado III.2.4.2), cuantificándola *in situ* usando una membrana acoplada a un espectrómetro de masas (MIMS) y trazadores de  $^{15}\text{N}$  (Eschenbach *et al.*, 2009). Estos aspectos mejorarían en el futuro de forma sustancial el conocimiento actual del funcionamiento hídrico y del transporte de contaminantes en el acuífero del Campo de Montiel, imprescindible para una correcta gestión de la cuenca.

---

## **XIII. CONCLUSIONES**

---



### XIII. CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral se ha abordado el estudio del ciclo del nitrógeno en la subcuenca del acuífero del Campo de Montiel (312,8 km<sup>2</sup>) situada en la zona de cabecera del sistema fluvio-lacustre de las lagunas de Ruidera, para conocer los factores que controlan la contaminación por nitratos, sus causas y consecuencias, como herramienta de apoyo para mejorar la gestión de la cuenca. El trabajo integra el estudio de forma global, tanto de las características hidrogeológicas y del comportamiento hídrico del acuífero, que controla el flujo de agua subterráneo y el transporte de contaminantes, como de los procesos biogeoquímicos a los que se ve sometido el nitrato desde su origen, su transporte y su destino final en las lagunas de Ruidera.

Las conclusiones obtenidas, relacionadas con los objetivos perseguidos, se enumeran a continuación:

1. Caracterizar hidroquímicamente las aguas subterráneas e identificar y cuantificar los diferentes procesos hidroquímicos que explican su composición.
  - En la cabecera de la subcuenca estudiada, el agua del acuífero es de composición cálcico-sulfatada, por disolución de evaporitas de las facies Keuper triásicas; en la zona oriental y central de la cuenca, el agua es bicarbonatada-cálcica o cálcico-magnésica, por disolución de calcita y dolomita; finalmente, en las zonas noroeste y central de la cuenca, el agua del acuífero es bicarbonatada-cálcico-sulfatada o cálcico-magnésica, por disolución simultánea de dolomita y yeso y precipitación de calcita por dedolomitización durante las épocas húmedas, si bien en las épocas secas el proceso dominante es la disolución incongruente de dolomita por desgasificación.
  - El desarrollo kárstico del acuífero del Campo de Montiel está favorecido por los procesos de disolución de calcita y dolomita y dedolomitización.
  - En las zonas de recarga, durante los meses más lluviosos, las entradas de agua alogénicas producen la disolución de calcita y dolomita en las zonas próximas a las fracturas y conductos, ensanchándolos y contribuyendo al desarrollo del endokarst, mediante lo que se denomina *halo friable*, de mayor permeabilidad. La recarga lenta y difusa contribuye de igual modo al desarrollo del epikarst.



- En las zonas de descarga, la dedolomitización contribuye al incremento de volumen de las fracturas, hasta cinco veces superior al producido por disolución de calcita. La dedolomitización podría ser responsable de los procesos de subsidencia y colapsos a lo largo del valle de las lagunas de Ruidera.
- Se observa una zona de mezcla en la cabecera del sistema lagunar en la que el proceso de dedolomitización es más intenso, por lo que el incremento de volumen asociado a este proceso aumenta el valor de la porosidad en esta zona.

2. Mejorar el conocimiento sobre las características hidrogeológicas que controlan el flujo y el transporte de nitrato en el acuífero del Campo de Montiel, mediante la generación de un modelo numérico que sirva como futuro elemento de apoyo y herramienta de gestión.

- La modelización del acuífero del Campo de Montiel en la zona de cabecera del sistema lagunar, mediante el método del doble medio poroso continuo equivalente, mostró que la red de fracturación, de mayor conductividad hidráulica y porosidad que la matriz, no sólo controla la orientación del flujo sino que ejerce un papel principal en el caudal y la velocidad del flujo subterráneo.
- De esta forma, el tiempo de tránsito que tardaría una partícula hipotética de agua en alcanzar la laguna Conceja desde las zonas más próximas es de entre 5 meses y 2 años, debido a la elevada fracturación en esta zona, mientras que desde las zonas centrales del acuífero y desde las más alejadas tardaría entre 3-10 y 30 años respectivamente.
- El balance hídrico realizado para el periodo 1997-2008 muestra que las entradas de agua al acuífero a través de la recarga son de magnitud similar a las salidas por drenaje superficial y subterráneo. Esto indica la baja capacidad de regulación del acuífero en esta zona, que se descarga paulatinamente de forma natural.
- Los recursos hídricos disponibles para otros usos, como por ejemplo el agrícola, son mínimos, ya que las salidas por extracción de agua para riego durante el periodo modelizado provocaron una disminución en el almacenamiento del acuífero, que afectó al funcionamiento del sistema lagunar.
- En un estado medio de equilibrio del acuífero, bajo un régimen natural sin alteración antrópica, los niveles piezométricos en los alrededores de los

principales manantiales serían superiores a sus cotas de drenaje, por lo que éstos verterían agua, garantizando el funcionamiento hídrico del sistema lagunar.

3. Establecer la evolución de los niveles piezométricos y su repercusión en el estado hídrico de los manantiales y lagunas en el horizonte 2021, en función de diferentes escenarios posibles de evolución socioeconómica y de cambio climático.

- La modelización bajo régimen natural, sin extracciones, mostró que los niveles piezométricos no habrían disminuido por debajo de la cota de drenaje del manantial del Ossero durante el periodo calibrado (1997-2008) ni probablemente disminuirían durante el periodo modelizado (2008-2021), por lo que las extracciones de agua para riego condicionan el funcionamiento hídrico del sistema.
- El Cambio Climático afectará a los recursos hídricos ya que, de forma general, se predice una disminución de la recarga para todos los escenarios climáticos.
- Los escenarios climáticos-socioeconómicos, modelizados bajo diferentes regímenes de extracciones de agua para riego, muestran una disminución en los niveles piezométricos, lo que afectaría al caudal del manantial del Ossero, el cual se mantendría seco entre un 47-93,6% del periodo modelizado.
- El único escenario que predice un aumento de los niveles piezométricos por encima de la cota de drenaje del manantial del Ossero es el que tiene en cuenta la opción *cero extracciones*. Sin embargo, este escenario está simulado teniendo en cuenta la serie climática más favorable, que estima un valor de recarga similar al actual, por lo que si el valor de la recarga disminuye en los próximos años, la supresión de las extracciones no garantizaría el buen estado hídrico de manantiales y lagunas.

4. Generar un conocimiento actualizado de la contaminación por nitrato y conocer el origen primordial del mismo en las aguas subterráneas del acuífero del Campo de Montiel.

- Las mayores concentraciones de nitrato en el agua subterránea se localizan bajo los campos de cultivo y la pluma de contaminación se extiende hasta alcanzar las lagunas Blanca y Conceja, afectando a los principales puntos de drenaje. Las

menores concentraciones se observan bajo las zonas forestales y en aquellas áreas donde el flujo proviene de zonas no agrícolas.

- Las relaciones isotópicas del  $\delta^{15}\text{N}$  y el  $\delta^{18}\text{O}$  del  $\text{NO}_3^-$  en las muestras de agua subterránea indican que el origen de la contaminación por nitratos es la aplicación de fertilizantes en las parcelas agrícolas.
- La tasa media de aplicación de fertilizantes en el Campo de Montiel es más elevada en invierno y primavera. Sin embargo, la lixiviación de nitrógeno hacia el agua subterránea se produce principalmente en otoño. Esto se debe a que las primeras lluvias otoñales lixivian el excedente de nitrógeno del ciclo agrícola y reactivan el flujo en las fracturas y canales, por lo que éste alcanza rápidamente el agua subterránea y las zonas de descarga.
- De forma anual, la lixiviación de nitrógeno representa aún el 20% del total de fertilizante aplicado, por lo que o bien los límites máximos recomendados de aplicación de fertilizantes no se respetan, o bien continúan siendo elevados o el momento y/o la forma de aplicación de los mismos es inadecuada.

5. Identificar y cuantificar el proceso de desnitrificación en el acuífero del Campo de Montiel y sus factores de control.

- Durante los meses más lluviosos (otoño), se produce la reactivación del flujo en las fracturas y canales mediante recarga alogénica, presentando una mayor concentración de oxígeno disuelto, nitrato y materia orgánica y un menor tiempo de residencia del agua con respecto al agua de la matriz. El proceso de difusión desde las fracturas hacia la matriz, favorece la desnitrificación en el *halo friable*. El crecimiento bacteriano está asociado a estas áreas próximas a las fracturas y canales, ya que actúan como fuentes importantes de nitrato hacia la matriz. Por lo tanto, el carácter de triple porosidad del acuífero kárstico del Campo de Montiel condiciona el proceso de desnitrificación
- Las áreas agrícolas más próximas son las principales responsables de la contaminación por nitratos que presentan las lagunas. Los cortos tiempos de tránsito de las moléculas de agua a través de las fracturas y canales, hacen que la pluma de contaminación alcance las lagunas sin apenas degradación por desnitrificación.

- La desnitrificación es de mayor intensidad en los alrededores de las zonas de descarga, donde el nivel freático se encuentra próximo a la superficie y hay mayor disponibilidad de materia orgánica, identificados como los lugares más propicios para producirse la desnitrificación en los acuíferos (*hotspots*).
- Se demuestra la baja capacidad de atenuación de la contaminación por nitratos por desnitrificación del agua subterránea, ya que la calibración indica que el tiempo que tarda el nitrato en reducir su concentración a la mitad es de 6-8 años, lo que representa que la desnitrificación elimina, como máximo, entre el 6,25 y 8,33% del nitrógeno lixiviado.

6. Realizar un balance hídrico y de nitrógeno en el sistema lagunar Conceja-Tomilla e identificar y cuantificar los procesos de transformación del nitrógeno y sus factores de control.

- El balance hídrico del sistema lagunar muestra que existen entradas de agua de pequeña entidad no identificadas, que parecen estar asociadas a pequeños manantiales subacuáticos situados en el borde de la laguna Conceja. Además, existen salidas de agua no identificadas, que se deben a pérdidas de agua en la laguna Tomilla a través de canales o conductos de disolución.
- Las entradas de nitrógeno al sistema lagunar son muy elevadas, representando el 23,5% del fertilizante total aplicado, en el que la entrada principal se produce a través del arroyo del Ossero.
- El proceso biogeoquímico del nitrógeno predominante en el sistema lagunar es la exportación de nitrógeno hacia las lagunas bajas cuando existe un caudal continuo de agua. El balance de masas muestra que las lagunas solamente retienen de media el 25% de las entradas de nitrógeno, por desnitrificación y sedimentación, siendo los factores de control el flujo de entrada de nitrógeno y el tiempo de residencia del agua.
- Cuando se interrumpe la conexión hídrica, los procesos biogeoquímicos predominantes en la laguna Conceja son la amonificación y la nitrificación, mientras que la desnitrificación, calculada por la técnica del IPT, presenta tasas más bajas, inferiores a las obtenidas en la laguna Colgada y en otros lagos del mundo.

- La presencia de condiciones aerobias en columna de agua durante prácticamente todo el año ( $> 2 \text{ mg l}^{-1}$ ), incluso en las capas más profundas, es el factor principal que condiciona los procesos relacionados con la química del nitrógeno, en el que la relación entre la amonificación y la nitrificación ( $R^2=0,48$ ) indica que ambos se producen en condiciones oxidantes.
- La desnitrificación calculada por la técnica del IPT elimina de media el 1,6 de las entradas totales de nitrógeno al sistema lagunar, mientras que la desnitrificación calculada por el método del balance de masas la estima en un 28% del total de entradas. La diferencia entre ambos métodos obedece a un factor de escala, en el que la modificación de las condiciones *in situ* con la técnica del IPT y la variabilidad espacial, tanto horizontal como vertical, y temporal de los procesos biogeoquímicos del nitrógeno (*hotspots* y *hot moments*) hacen que esta técnica infraestime los resultados, no siendo extrapolables al sistema lagunar en su conjunto.

---

## **XIV. REFERENCIAS**

---



**XIV. REFERENCIAS**

AEMET-MARM. 2009. Generación de escenarios regionalizados de cambio climático para España. Agencia Estatal de Meteorología. Madrid, 158 pp.

Ahmed, F.A.A. 2004. Contaminant transport in a fractured chalk aquifer at Sigerslev, Denmark, as characterized by tracer techniques. PhD Thesis. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, Germany.

Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D. & Smith, M. 2006. Evapotranspiración del cultivo: guías para la determinación de los requerimientos de agua de los cultivos. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Estudio FAO de riego y drenaje 56. Se puede consultar en internet:  
<http://www.fao.org/docrep/009/x0490s/x0490s00.htm>.

Alley, W.M. & Leake, S.A. 2004. The journey of safe yield to sustainability. *Ground Water* 42: 12-16.

Almasri, M.N. 2007. Nitrate contamination of groundwater: a conceptual management framework. *Environmental Impact Assessment Review* 27: 220-242.

Almasri, M.N. & Kaluarachchi, F.J. 2007. Modelling nitrate contamination of groundwater in agricultural watersheds. *Journal of Hydrology* 343: 211-229.

Álvarez-Cobelas, M., Castelló, R., Cirujano, S., Rojo, C. & Rodrigo, M.A. 2004. La contaminación de las lagunas de Ruidera. En: *Actas II Jornadas sobre el Medio Natural Albacetense*, pp. 293-301.

Álvarez-Cobelas, M., Rojo, C. & Angeler, D.G. 2005a. Mediterranean limnology: current status, gaps and the future. *Journal of Limnology* 64: 13:29.

Álvarez-Cobelas, M., Catalán, J. & García de Jalón, D. 2005b. Impactos sobre los ecosistemas acuáticos continentales. En: Moreno, J.M. (Ed.). *Evaluación preliminar de los impactos en España por efecto del cambio climático*. Madrid, Ministerio de Medio Ambiente y Universidad de Castilla-La Mancha, PP. 113-146.

Álvarez-Cobelas, M., Cirujano, S., Rojo, C., Rodrigo, M.A., Piña, E., Rodríguez-Murillo, J.C. & Montero, E. 2006. Effects of changing rainfall on the limnology of a Mediterranean, flowthrough-seepage chain of lakes. *International Review of Hydrobiology* 91: 466-482.

Álvarez-Cobelas, M., Cirujano, S., Montero, E., Rojo, C., Rodrigo, M.A., Piña, E., Rodríguez-Murillo, J.C., Soriano, O., Aboal, M., Marin, J.P. & Araujo, R. 2007. *Ecología acuática y sociedad de las lagunas de Ruidera*. CSIC, Madrid, 414 pp.

Álvarez-Cobelas, M., Angeler, D.G. & Sánchez-Carrillo, S. 2008. Export of nitrogen from catchments: a worldwide analysis. *Environmental Pollution* 156: 261-269.



- Álvarez-Cobelas, M., Sánchez-Andrés, R., Sánchez-Carrillo, S. & Angeler, D.G. 2010. Nutrient contents and export from streams in semiarid catchments of central Spain. *Journal of Arid Environments* 74: 933-945.
- Anderson, M.P. & Cheng, X. 1993. Long and short term transience in a groundwater-lake system in Wisconsin, USA. *Journal of Hydrology* 145: 1-18.
- APHA. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20<sup>th</sup> ed. American Public Health Association, Washington, DC.
- Aquilina, L., Ladouche, B. & Dörfliger, N. 2006. Water storage and transfer in the epikarst of karstic systems during high flow periods. *Journal of Hydrology* 327: 472-485.
- Aquilina, L., Vergnaud-Ayraud, V., Labasque, T., Bour, O., Molénat, J., Ruíz, L., de Montety, V., De Ridder, J., Roques, C. & Longuevergne, L. 2012. Nitrate dynamics in agricultural catchments deduced from groundwater dating and long-term nitrate monitoring in surface and groundwaters. *Science of the Total Environment* 435-436: 167-178.
- Aravena, R., Evans, M.L. & Cherry, J.A. 1993. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. *Ground Water* 31: 180-186.
- Aravena, R. & Robertson, W.D. 1998. Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in groundwater: study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water* 36: 975-982.
- Arnell, N. 1998. Climate change and water resources in Britain. *Climatic Change* 39: 83-110.
- Arnold, J.G., Srinivasan, R., Muttiah, R.S. & Williams, J.R. 1998. Large area hydrologic modeling and assessment. Part 1: Model development. *Journal of the American Water Resources Association* 34: 73-89.
- Atkinson, T.C. 1977. Diffuse flow and conduit flow in limestone terrain in the Mendip Hills, Somerset (Great Britain). *Journal of Hydrology* 35: 93-110.
- Auqué, L.F., Acero, P., Gimeno, M.J., Gómez, J.B. & Asta, M.P. 2009. Hydrogeochemical modelling of a thermal system and lessons learned for CO<sub>2</sub> geologic storage. *Chemical Geology* 268: 324-336.
- Ayers, R.U., Schlesinger, W.H. & Socolow, R.H. 1994. Human impacts on the carbon and nitrogen cycles. In: Socolow, R.H., Andrews, C., Berkhout, R. & Thomas, V., (eds). *Industrial ecology and global change*. Cambridge University Press, New York, New York, USA, pp. 121-155.
- Bachmann, R.W. & Canfield, D.E. 1996. Use of an alternative method for monitoring total nitrogen concentrations in Florida lakes. *Hydrobiologia* 323: 1-8.

- Back, W. & Hanshaw, B.B. 1970. Comparison of chemical hydrogeology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan. *Journal of Hydrology* 10: 330-368.
- Back, W., Hanshaw, B.B., Plummer, L.N., Rahn, P.H., Rightmire, C.T. & Rubin, M. 1983. Process and rate of dedolomitization: Mass transfer and  $^{14}\text{C}$  dating in a regional carbonate aquifer. *Geological Society of America Bulletin* 94: 1415-1429.
- Bakalowicz, M. 2005. Karst groundwater: a challenge for new resources. *Hydrogeology Journal* 13: 148-160.
- Balestrini, R., Arese, C. & Delconte, C. 2008. Lacustrine wetland in an agricultural catchment: nitrogen removal and related biogeochemical processes. *Hydrology and Earth System Sciences* 12: 539-550.
- Bassett, R.L., Buszka, P.M., Davidson, G.R. & Chong-Díaz, D. 1995. Identification of groundwater solute sources using boron isotopic composition. *Environmental Science and Technology* 29: 2915-2922.
- Bates, B.C., Kundzewicz, Z.W., Wu, S. & Palutikof, J.P. (Eds.). 2008: *Climate Change and Water*. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Secretariat, Geneva, 210 pp.
- Belanger, T.V., Mikutel, D.F. & Churchill, P.A. 1985. Groundwater seepage nutrient loading in a Florida lake. *Water Resources* 19: 773: 781.
- Benítez-Gilabert, M. & Álvarez-Cobelas, M. 2008. Reconstrucción de series temporales en ciencias ambientales. *Revista Latinoamericana de Recursos Naturales* 4: 326-335.
- Berzas-Nevado, J.J., García-Bermejo, L.F., Martín-Álvarez, P.J. & Rodríguez Martín-Doimeadiós, R.C. 2004. Quality assessment and chemometric evaluation of a fluvio-lacustrine system: Ruidera pools Natural Park (Spain). *Water, Air and Soil Pollution* 155: 269-289.
- Bischoff, J.L., Juliá, R., Shanks, W.C. & Rosenbauer, R.J. 1994. Karstification without carbonic acid: bedrock dissolution by gypsum-driven dedolomitization. *Geology* 22: 995-998.
- Bloom, A.J., Burger, M., Rubio, J.S. & Cousins, A.B. 2010. Carbon dioxide enrichment inhibits nitrate assimilation in wheat and *Arabidopsis*. *Science* 328: 899-903.
- BOE. 2008. Real Decreto 13/2008, del 11 de enero, por el que se aprueba el Plan Especial del Alto Guadiana. *Boletín Oficial del Estado*, nº21, 24 de enero de 2008: 4608-4612.
- Bögli, A. 1965. The role of corrosion by mixed water in cave forming. In: Stekl, O. (ed) *Problems of the Speleological Research*, Czechoslovak. Academy of Science, Prague, pp. 125-131.
- Bögli, A. 1978. Corrosion by mixing karst water. *Transactions Cave Research Group Great Britain* 13: 109-114.

- Böhlke, J.K. 2002. Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal* 10: 153-179.
- Böhlke, J.K., Antweiler, R.C., Harvey, J.W., Laursen, A.E., Smith, L.K., Smith, R.L. & Voytek, M.A. 2009. Multi-scale measurements and modeling of denitrifications in streams with varying flow and nitrate concentration in the upper Mississippi River basin, USA. *Biogeochemistry* 93: 117-141.
- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S. & Schmidt, H.L. 1990. Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology* 114: 413-424.
- Bouwman, A.F., Beusen, A.H.W. & Billen, G. 2009. Human alteration of the global nitrogen and phosphorus soil balances for the period 1970-2050. *Global Biogeochemical Cycles* 23: 1-16.
- Browne, B.A. & Guldán, N.M. 2005. Understanding long-term baseflow water quality trends using a synoptic survey of the ground water–surface water interface, central Wisconsin. *Journal of Environmental Quality* 34: 825-835.
- Brouyère, S., Carabin, G. & Dassargues, A. 2004. Climate change impacts on groundwater resources: modelled deficits in a chalky aquifer, Geer basin, Belgium. *Hydrogeology Journal* 12: 123-134.
- Burow, K.R., Nolan, B.T., Rupert, M.G. & Dubrovsky, N.M. 2010. Nitrate in groundwater of the United States, 1991-2003. *Environmental Science and Technology* 44: 4988-4997.
- Calmbach, L. 1997. *Aquachem user's manual*. Waterloo Hydrogeologic Inc, Waterloo, Ontario, 185 pp.
- Candfield, D.E., Glazer, A.N. & Falkowski, P.G. 2010. The evolution and future of Earth's nitrogen cycle. *Science* 330: 192-196.
- CE. 2011. A budget for Europe 2020. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions (SEC (2011) 867 final and 868 final 29.06.2011).
- CEDEX. 1995. Estudio de la hidrología isotópica en la cuenca del Alto Guadiana. Unidad Hidrogeológica 04-06 Lagunas de Ruidera, Campo de Montiel. Informe final para el Ministerio de Medio Ambiente, Madrid.
- CEDEX. 1997. Estudio de la hidrología isotópica en la cuenca del Alto Guadiana I. Unidad Hidrogeológica 04-06. Lagunas de Ruidera, Campo de Montiel. Informe técnico para el Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, 155 pp.
- CEDEX. 2008. Estudio hidrogeológico e isotópico en la masa de agua subterránea Campo de Montiel. Informe técnico para el Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino nº 52-405-1-034. CETA, Ministerio de Fomento, Madrid, 120 pp.

- Cey, E.E., Rudolph, D.L., Aravena, R. & Parkin, G. 1999. Role of the riparian zone in controlling the distribution and fate of agricultural nitrogen near a small stream in southern Ontario. *Journal of Contaminant Hydrology* 37: 45-67.
- Chalikakis, K., Plagnes, V., Guerin, R., Valois, R. & Bosch, F.P. 2011. Contribution of geophysical methods to karst-system exploration: an overview. *Hydrogeology Journal* 19: 1169-1180.
- Chen, F., Jia, G. & Chen, J. 2009. Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, south China. *Biogeochemistry* 94: 163-174.
- Cheng, J.M. & Chen, C.X. 2005. An integrated linear/non-linear flow model for the conduit-fissure-pore media in the karst triple void aquifer system. *Environmental Geology* 47: 163-174.
- Cherry, K.A., Shepherd, M., Withers, P.J.A. & Mooney, S.J. 2008. Assessing the effectiveness of actions to mitigate nutrient loss from agriculture: A review of methods. *Science of the Total Environment* 406: 1-23.
- CHG. 1994. Microcontaminantes orgánicos en las unidades hidrogeológicas 04-04 Mancha Occidental y 04-06 Campo de Montiel. Centro de publicaciones del MOPTMA, Madrid. 428 pp.
- CHG. 2001. Informe sobre la evolución hidrogeológica de la U.H.04.06 (Campo de Montiel) durante el año 2000. Informe Técnico para el Ministerio de Medio Ambiente. Madrid, 90 pp.
- CHG. 2002. Informe sobre la evolución hidrogeológica de la U.H.04.06 (Campo de Montiel) durante el año 2001. Informe Técnico para el Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, 81 pp.
- CHG. 2007. Situación hidrogeológica en la Unidad 04-06 Campo de Montiel. Campaña Junio 2007. Informe Técnico para el Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, 45 pp.
- CHG. 2008. Situación hidrogeológica en la Unidad 04-06 Campo de Montiel. Campaña Marzo 2008. Informe Técnico para el Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, 46 pp.
- CHG, 2011. Programa de medidas: distribución temporal y definición de objetivos. Etapa II: programa de medidas y propuesta del Plan. Acta de la Jornada-Taller del Ámbito de la Zona Alta, octubre de 2011, Ciudad Real.
- Chiang, W. H. 1994, PMPATH for Windows. User's manual. Scientific Software Group. Washington, DC.
- Chiang, W. & Kinzelbach, W. 1993. Processing MODFLOW (PM), Pre and Postprocessors for the simulation of flow and contaminant transport in groundwater systems MODFLOW, MODPATH and MT3D.

- Choi, W.J., Han, G.H., Ro, H.M., Yoo, S.H. & Lee, S.M. 2002. Evaluation of nitrate contamination sources of unconfined groundwater in the North Han River basin of Korea using nitrogen isotope ratios. *Geosciences Journal* 6: 47-55.
- Choi, W.J., Lee, S.M. & Ro, H.M. 2003. Evaluation of contamination sources of groundwater NO<sub>3</sub>- using nitrogen isotope data: A review. *Geosciences Journal* 7: 81-87.
- Choi, W.J., Han, G.H., Lee, S.M., Lee, G.T., Yoon, K.S., Choi, S.M. & Ro, H.M. 2007. Impact of land-use types on nitrate concentration and  $\delta^{15}\text{N}$  in unconfined groundwater in rural areas of Korea. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 120: 259-268.
- Clemens, T., Hückinghaus, D., Sauter, M., Liedl, R. & Teutsch, G. 1996. A combined continuum and discrete network reactive transport model for the simulation of karst development. In: IAHS Publication, No. 237. Calibration and Reliability in Groundwater Modelling, IAHS, Colorado, pp 309-318.
- Clement, T.P., Sun, Y., Hooker, B.S. & Petersen, J.N. 1998. Modeling multispecies reactive transport in groundwater aquifers. *Groundwater Monitoring and Remediation* 18: 79-92.
- Clement, J.C., Holmes, R.M., Peterson, B.J. & Pinay, G. 2003. Isotopic investigation of denitrification in a riparian ecosystem in western France. *Journal of Applied Ecology* 40: 1035-1048.
- Cooley, R.L. 1992. A modular finite-element model (MODFE) for areal and axisymmetric ground-water flow problems, Part 2: derivation of finite-element equations and comparisons with analytical solutions. USGS, Techniques of Water-Resources Investigations, Book 6, Chapter A4.
- Craig, L., Bahr, J.M. & Roden, E.E. 2010. Localized zones of denitrification in a floodplain aquifer in southern Wisconsin, USA. *Hydrogeology Journal* 18: 1867-1879.
- Crosbie, R.S., McCallum, J.L., Walker, G.R. & Chiew, F.H.S. 2012. Episodic recharge and climate change in the Murray-Darling basin, Australia. *Hydrogeology Journal* 20: 245-261.
- Cruces de Abia, J., Casado-Sáez, M.E., Llamas-Madurga, M.R., Hera-Portillo, A. & Martínez-Cortina, L. 1997. El desarrollo sostenible de la cuenca alta del río Guadiana: aspectos hidrológicos. *Revista de Obras Públicas* 3362: 7-18.
- Curt, M.D., Aguado, P., Sánchez, G., Bigeriego, M. & Fernández, J. 2004. Nitrogen isotope ratios of synthetic and organic sources of nitrate water contamination in Spain. *Water Air Soil Pollution* 151: 135-142.
- Custodio, E. & Llamas, M.R. 1983. *Hidrología subterránea* (2 vol). Ediciones Omega, S.A., 2º edición, Barcelona, 2359 pp.
- Cuthbert, I.D. & Del Giorgio, P. 1992. Towards a standard method of measuring color in freshwater. *Limnology and Oceanography* 37: 1319-1326.

- David, M.B., Wall, L.G., Royer, T.V., Tank, J.L. 2006. Denitrification and the nitrogen budget of a reservoir in an agricultural landscape. *Ecological Applications* 16: 2177-2190.
- DGOH. 1994. Libro blanco de las aguas subterráneas. Ministerio de Industria y Energía y Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente, Madrid, 135 pp.
- Díaz-Lezcano, M.I. 2007. Modelización de la contaminación difusa por nitratos en las aguas subterráneas de la cuenca del río Henares. Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid.
- Diaz, R.J. & Rosenberg, R. 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science* 321: 926-929.
- Diersch, H.J.G. 2006. FEFLOW finite element subsurface flow and transport simulation system, user's manual. WASY software. Berlin, Germany.
- DOCM. 2001. Orden del 15-06-2001 de la Consejería de Agricultura y Medio Ambiente por el que se aprueba el programa de actuación aplicable a las zonas vulnerables a la contaminación por nitratos de origen agrario en la Comunidad Autónoma de Castilla-La Mancha, en: Documento Oficial de Castilla la Mancha, boletín nº 73, 26 de junio de 2001, pp. 7685-7695.
- Doherty, J. & Skahill, B. 2006. An advanced regularization methodology for use in watershed model calibration. *Journal of Hydrology* 327: 564-577.
- Domínguez, A., Tarjuelo, J.M., de Juan, J.A. & Martínez, A. 2009. Efecto del cambio climático en los recursos hídricos y el regadío. En: Fundación General de Medio Ambiente de Castilla-La Mancha (ed). *Impactos del cambio climático en Castilla-La Mancha*, Castilla-La Mancha.
- Dreiss, S.J. 1989a. Regional scale transport in a karst aquifer: 1. Component separation of spring flow hydrographs. *Water Resources Research* 25: 117-125.
- Dreiss, S.J. 1989b. Regional scale transport in a karst aquifer: 2. Linear systems and time moment analysis. *Water Resources Research* 25: 126- 134.
- Drever, J.L. 1997. The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments, third ed. Prentice-Hall, New Jersey, 436 pp.
- Duce, R.A., LaRoche, J., Altieri, K., Arrigo, K.R., Baker, A.R., Capone, D.G., Cornell, S., Dentener, F., Galloway, J., Ganeshram, R.S., Geider, R.J., Jickells, T., Kuypers, M.M., Langlois, R., Liss, P.S., Liu, S.M., Middelburg, J.J., Moore, C.M., Nickovic, S., Oschlies, A., Pedersen, T., Prospero, J., Schlitzer, R., Seitzinger, S., Sorensen, L.L., Uematsu, M., Ulloa, O., Voss, M., Ward, B. & Zamoral, L. 2008. Impacts of atmospheric anthropogenic nitrogen on the open ocean. *Science* 320: 893-897.
- EDES. S.A. 1966. Estudio hidrogeológico de la Cuenca Alta del Guadiana. Primera fase. E.D.E.S., S.A. e Instituto Nacional de Colonización (Ministerio de Agricultura).

- Einsiedl, F., Maloszewski, P. & Stichler, W. 2005. Estimation of denitrification potential in a karst aquifer using the  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopes of  $\text{NO}_3^-$ . *Biogeochemistry* 72: 67-86.
- Einsiedl, F. & Mayer, B. 2006. Hydrodynamic and microbial processes controlling nitrate in a fissured porous karst aquifer of the Franconian Alb, Southern Germany. *Environmental Science and Technology* 40: 6697-6702.
- Emeis, K.C., Richnow, H.H. & Kempe, S. 1987. Travertine formation in Plitvice National Park, Yugoslavia: chemical versus biological control. *Sedimentology* 34: 595-609.
- Eppinger, R. & Walraevens, K. 1998. Mobility and removal of nitrate in heterogeneous Eocene aquifers. In: IAHS publications, no 250 (ed). *Groundwater Quality: Remediation and Protection. Proceedings of the GQ'98 Conference, Tübingen, Germany*, pp 11-18.
- Eschenbach, W., Well, R., Flessa, H., Walther, W. & Duijnisveld, W.H.M. 2009. Development of a method for in situ measurement of denitrification in aquifers using  $^{15}\text{N}$  tracer test and membrane inlet mass spectrometry, *Geophysical Research Abstracts*, vol. 11, EGU2009-13759, 2009, EGU General Assembly 2009.
- Estrela, T., & Sahuquillo, A. 1997. Modeling the response of a karstic spring at Arteta Aquifer in Spain. *Ground Water* 35: 18-24.
- Farrell, R.E., Sandercock, P.J., Pennock, D.J. & Van Kessel, C. 1996. Landscape-scale variations in leached nitrate: relationship to denitrification and natural nitrogen-15 abundance. *Soil Science Society of America Journal* 60: 1410-1415.
- Field, M.S. & Nash, S.G. 1997. Risk assessment methodology for karst aquifers: (1) estimating karst conduit-flow parameters. *Environmental Monitoring and Assessment* 47: 1-21.
- Fleischer, S. & Stibe, L. 1991. Drainage basin management-reducing river transported nitrogen. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie* 24: 1753-1755.
- Ford, D.C. & Williams, P.W. 2007. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Wiley, Chichester, United Kingdom, 562 pp.
- Foster, S. & Ait-Kadi, M. 2012. Integrated water resources management (IWRM): how does groundwater fit in?. *Hydrogeology Journal* 20: 415-418.
- Franko, U., Oelschlägel, B. & Schenk, S. 1995. Simulation of temperature, water and nitrogen dynamics using the model CANDY. *Ecological Modelling* 81: 213-222.
- Freeze, R.A. & Cherry, J.A. 1980. *Groundwater*. Ed. Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, New York, 604 pp.

- Frind, E.O., Duynisveld, W.H.M., Strebel, O. & Boettcher, J. 1990. Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater: The Fuhrberg Case. *Water Resources Research* 26: 1707-1719.
- Fukada, T., Hiscock, K.M., Dennis, P.F. & Grischek, T. 2003. A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Research* 37: 3070-3078.
- Fukada, T., Hiscock, K.M. & Dennis, P.F. 2004. A dual-isotope approach to the nitrogen hydrochemistry of an urban aquifer. *Applied Geochemistry* 19: 709-719.
- Fuster-Centellés, J. 1991. La administración aplica la ley de sobreexplotación a uno de los acuíferos con mayores excedentes: el acuífero 24. En: *Proceed. IAH International Congress*, Vol. I, Tenerife, pp. 281-285.
- Gallardo, A., Reyes-Borja, W. & Tase, N. 2005. Flow and patterns of nitrate pollution in groundwater: a case study of an agricultural area in Tsukuba City, Japan. *Environmental Geology* 48: 908-919.
- Galloway, J.N. & Cowling, E.B. 2002. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio: A Journal of the Human Environment* 31: 64-71.
- Galloway, J.N., Aber, J.D., Erisman, J.W., Seitzinger, S.P., Howarth, R.W., Cowling, E.B. & Cosby, B.J. 2003. The nitrogen cascade. *Bioscience* 53: 341-356.
- Galloway, J.N., Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsend, A.R. & Vörösmarty, C.J. 2004. Nitrogen cycles: past, present and future. *Biogeochemistry* 70: 153-226.
- Galloway, J.N., Townsend, A.R., Erisman, J.W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J.R., Martinelli, L.A., Seitzinger, S.P. & Sutton, M.A. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions and potential solutions. *Science* 320: 889-892.
- Gang, D., Qiang, Z., Zhang, Y. & Kadari, R.K. 2005. Nonpoint sources. *Water Environment Research* 77: 2527-2575.
- Garay, P., Obarti, F.J. & Morell, I. 1988. Disolution rates in Spanish karst regions. In: *IAH 21<sup>st</sup> Congress. Karst hydrogeology and karst environment protection*. Guilin, China, pp 276-280.
- García del Cura, M.A., González Martín, J.A. & Ordóñez, S. 1997. Geología y geomorfología. En: García Canseco, V. (ed). *Parque Natural Lagunas de Ruidera. Ecohábitat*, Talavera de la Reina, pp 19-50.
- García-Ruíz, R., Pattinson, S.N. & Whitton, B.A. 1998. Denitrification and nitrous oxide production in sediments of the Wiske, a lowland eutrophic river. *Science of the Total Environment* 210/211: 307-320.



- Gárfias-Soliz, J., Llanos-Acebo, H. & Martel, R. 2010. Time series and stochastic analysis to study the hydrodynamic characteristic of karstic aquifers. *Hydrological Processes* 24: 300-316.
- Geyer, D.J., Keller, C.K., Smith, J.L. & Johnstone, D.L. 1992. Subsurface fate of nitrate as a function of depth and landscape position in Missouri Flat Creek watershed, U.S.A. *Journal of Contaminant Hydrology* 11: 127-147.
- Gil, A. 2000. Las aguas subterráneas y el abastecimiento de la población en Castilla-La Mancha: diagnóstico y directrices de planificación. En: Fernández-Rubio, R., Fernández-Sánchez, J.A., López-Camacho, B. & López-Geta, J.A. (eds). *Aguas subterráneas y abastecimiento urbano*. Instituto Tecnológico Geominero de España (ITGE), Madrid, pp. 41-53.
- Goderya, F.S., Dahab, M.F., Woldt, W.E. & Bogardi, I. 1996. Incorporation of spatial variability in modeling non-point source groundwater nitrate pollution. *Water Science and Technology* 33: 233-40.
- González-Martín, J.A., Ordóñez, S. & García del Cura, M.A. 1987. Evolución geomorfológica de las lagunas de Ruidera (Albacete-Ciudad Real). *Estudios Geológicos* 43: 227-239.
- Goodman, R.E. 1989. *Introduction to Rock Mechanics*. 2<sup>nd</sup>. Ed., Wiley, New York, 562 pp.
- Gormly, J.R. & Spalding, R.F. 1979. Sources and concentrations of nitrate-nitrogen in ground water of the central platte region, Nebraska. *Ground Water* 17: 291-301.
- Green, C.T., Puckett, L.J., Böhlke, J.K., Bekins, B.A., Phillips, S.P., Kauffman, L.J., Denver, J.M. & Johnson, H.M. 2008. Limited occurrence of denitrification in four shallow aquifers in agricultural areas of the United States. *Journal of Environmental Quality* 37: 994-1009.
- Groffman, P.M., Altabet, M.A., Böhlke, J.K., Butterbach-Bahl, K., David, M.B., Firestone, M.K., Giblin, A.E., Kana, T.M., Nielsen, L.P. & Voytek, M.A. 2006. Methods for measuring denitrification: diverse approaches to a difficult problem. *Ecological Applications* 16: 2091-2122.
- Groffman, P.M., Butterbach-Bahl, K., Fulweiler, R.W., Gold, A.J., Morse, J.L., Stander, E.K., Tague, C., Tonitto, C. & Vidon, P. 2009. Challenges to incorporating spatially and temporally explicit phenomena (hotspots and hot moments) in denitrification models. *Biogeochemistry* 93: 49-77.
- Gruber, N. & Galloway, J.N. 2008. An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature* 451: 293-296.
- Guangzhong, C., Yuanjeng, Z. & Xiaogun, Q. 1988. Hybrid simulation for karst water systems. In: IAHS Publ. no. 176. *Karst Hydrogeology and Karst Environment Protection*. Proc. 21st Congress of the International Association of Hydrogeologists, Guilin, China, pp. 655-662.

- Guillard, K., Griffin, G.F., Allison, D.W., Yamartino, W.R., Rafey, M.M. & Pietrzyk, S.W. 1995. Nitrogen utilization of selected cropping systems in the US northeast: II. Soil profile nitrate distribution and accumulation. *Agronomy Journal* 87: 199-207.
- Gupta, S.K., Cole, C.R. & Bond, F.W. 1979. Finite-element three-dimensional groundwater (FE3DGW) flow model formulation. Program listings and user's manual. Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington.
- Gusman, A.J. & Mariño, M.A. 1999. Analytical modeling of nitrogen dynamics in soils and groundwater. *Journal of Irrigation Drainage Engineering* 125: 330-337.
- Hadi, K.M. & Al-Ruwaih, F.M. 2005. Impact of the environmental deposition on water quality of the limestone aquifer, Kuwait. *Emirates Journal for Engineering Research* 10: 37-49.
- Halihan, T. & Wicks, C. 1998. Modelling of storm responses in conduit flow aquifers with reservoirs. *Journal of Hydrology* 208: 82-91.
- Hansen, S., Jensen, H.E., Nielsen, N.E. & Svendsen, H. 1991. Simulation of nitrogen dynamics and biomass production in winter wheat using the Danish simulation model DAISY. *Fertilizer Research* 27: 245-259.
- Hanshaw, B.B. & Back, W. 1979. Major geochemical processes in the evolution of carbonate aquifer systems. *Journal of Hydrology* 43: 287-312.
- Harbaugh, A.W. & McDonald, M.G. 1996. User's documentation for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey modular finite-difference ground-water flow model. U.S. Geological Survey Open-File Report 96-485.
- Harrison, J.A., Maranger, R.J., Alexander, R.B., Giblin, A.E., Jacinthe, P.A., Mayorga, E., Seitzinger, S.P., Sobota, D.J. & Wollheim, W.M. 2008. The regional and global significance of nitrogen removal in lakes and reservoirs. *Biogeochemistry* 93: 143-157.
- Hayashi, M. & Rosenberry, D.O. 2002. Effects of ground water exchange on the hydrology and ecology of surface water. *Ground Water* 40: 309-316.
- Haygarth, P., Johnes, P., Butterfield, D., Foy, R. & Withers, P. 2003. Land use for achieving 'good ecological status' of waterbodies in England and Wales: a theoretical exploration for nitrogen and phosphorus. Supplementary report for Defra project PE0203. Department for Environment Food and Rural Affairs.
- Heinen, M. 2006. Simplified denitrification models: overview and properties. *Geoderma* 133: 444-463.
- Henriksen, K. 1980. Measurement of *in situ* rates of nitrification in sediment. *Microbial Ecology* 6: 329-337.
- Hidalgo, C. & Cruz-Sanjulián, J. 2001. Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrital aquifer (Baza basin, southern Spain). *Applied Geochemistry* 16: 745-758.

- Hiscock, K.M., Lloyd, J.W. & Lerner, D.N. 1991. Review of natural and artificial denitrification of groundwater. *Water Research* 25: 1099-1111.
- Hiscock, K.M., Rivett, M.O. & Davison, R.M. 2002. Sustainable groundwater development. Geological Society London, Special Publications 193: 1-14.
- Hiscock, K.M., Iqbal, T., Feast, N.A. & Dennis, P.F. 2011. Isotope and reactive transport modelling of denitrification in the Lincolnshire limestone aquifer, eastern England. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 44: 93: 108.
- Homaker, J., King, G. & Blackwell, M. 2006. Amelia II: A program for missing data. (<http://gking.harvard.edu/amelia/>).
- Holman, I. P., Allen, D.M., Cuthbert, M.O. & Goderniaux, P. 2012. Towards best practice for assessing the impacts of climate change on groundwater. *Hydrogeology Journal* 20: 1-4.
- Howden, S.M., Soussana, J.F., Tubiello, F.N., Chhetri, N., Dunlop, M. & Meinke, H. 2007. Adapting agriculture to climate change. *Proceedings of National Academy of Sciences of the United States of America* 104: 19691-19696.
- Huwe, B. & van der Ploeg, R.R. 1991. WHNSIM, A soil nitrogen simulation model for Southern Germany. *Fertilizer Research* 27: 331-339.
- Huyakorn, P. S., Panday, S. P. & Sinha, A. 1992. STAFF3D: A Three-dimensional Finite Element Code for Simulating Fluid Flow and Transport of Radionuclides in Fractured Porous Media With Water Table Boundary Conditions, Version 2.0., HydroGeoLogic, Inc., Herndon, VA.
- Iglesias, A., Estrela, T. & Gallart, F. 2005. Impactos sobre los recursos hídricos. En: Moreno, J.M (ed.). Evaluación preliminar de los impactos en España por efecto del cambio climático. Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, España.
- IGME. 1971. Mapa de síntesis de sistemas acuíferos de España Peninsular, Baleares y Canarias. Contribución al Decenio Hidrológico Internacional. En: Programa Mapa Hidrogeológico Nacional, incluido dentro del Plan Nacional de la Minería.
- IGME. 1975. Mapa geológico de Lezuza, Hoja nº 789, escala 1: 50000, segunda serie, (MAGNA). Madrid.
- IGME. 1976. Mapa geológico de El Bonillo, Hoja nº 788, escala 1:50000, segunda serie, (MAGNA). Madrid.
- IGME. 1977. Mapa geológico de Villanueva de la Fuente, Hoja nº 814, escala 1: 50000, segunda serie, (MAGNA). Madrid.
- IGME. 1979. Mapa geológico de Robledo, Hoja nº 815, escala 1: 50000, segunda serie, (MAGNA). Madrid.

- IGME-IRYDA. 1979. Investigación hidrogeológica en la cuenca alta y media del Guadiana. Informe técnico nº8. Campo de Montiel-Sistema acuífero nº24. Madrid.
- IGME. 1985. Síntesis hidrogeológica de Castilla-La Mancha. Colección informe Instituto Geológico y Minero de España y Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha. Servicio de Publicaciones. Ministerio de Industria y Energía, Madrid, 107 pp.
- IGME. 1988. Mapa geológico de Munera, Hoja nº 764, escala 1: 50000, segunda serie, (MAGNA). Madrid.
- IPCC. 2000. Escenarios de Emisiones. Informe Especial del Grupo de Trabajo III del IPCC. IPCC.
- IPCC. 2001. Cambio Climático: La base científica (Resumen Técnico). Aportación del Grupo de Trabajo I al Tercer Informe de Evaluación del Panel Intergubernamental de Cambio Climático. Cambridge University Press.
- IPCC. 2007. Climate Change 2007 - The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge University Press.
- Iqbal, T. & Hiscock, K.M. 2011. Finite-element model simulation of nitrate transport behaviour in saturated fractured porous media. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 44: 75-92.
- ITAP. 2000. Recomendaciones para la toma de muestras en suelos. Instituto Técnico Agronómico Provincial de Albacete. Albacete, Spain, 5 pp.
- ITAP. 2006. Zonas vulnerables a la contaminación por nitratos. Boletín nº 70. Febrero 2006. Instituto Técnico Agronómico Provincial de Albacete. Albacete, Spain, 8 pp.
- ITGE. 1990. Proyecto de mejora de la infraestructura hidrogeológica del sistema nº24 Campos de Montiel para la evaluación de los recursos hídricos subterráneos 1989-1990. 2 vols. Madrid.
- Jackson, B.M., Wheeler, H.S., Wade, A.J., Butterfield, D., Mathias, S.A., Ireson, A.M., Butler, A.P., McIntyre, N.R. & Whitehead, P.G. 2007. *Ecological Modelling* 209: 41-52.
- Jeannin, P.Y. & Sauter, M. 1998. Analysis of karst hydrodynamic behaviour using global approach: a review. *Bulletin d'Hydrogéologie, Centre d'Hydrogéologie, Université de Neuchâtel* 16: 31-48.
- Jensen, J.P., Kristensen, P. & Jeppesen, E. 1990. Relationships between nitrogen loading and in-lake nitrogen concentrations in shallow Danish Lakes. *Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie* 24: 201-204.
- Jensen, J.P., Jeppesen, E., Kristensen, P., Christensen, P.B. & Sondergaard, M. 1992. Nitrogen loss and denitrification as studied in relation to reductions in nitrogen loading

in a shallow, hypertrophic lake (Lake Søbygård, Denmark). *Internationale Revue der gesamten Hydrobiologie* 77: 29-42.

Jeppesen, E., Kronvang, B., Olesen, J.E., Audet, J., Sondergaard, M., Hoffmann, C.C., Andersen, H.E., Lauridsen, T.L., Liboriussen, L., Larsen, S.E., Beklioglu, M., Meerhoff, M., Özen, A. & Özkan, K. 2011. Climate change effects on nitrogen loading from cultivated catchments in Europe: implications for nitrogen retention, ecological state of lakes and adaptation. *Hydrobiologia* 663: 1-21.

Jones, S.A., Lee, R.W. & Busby, J.F. 1997. Chemical evolution and estimated flow velocity of water in the Trinity aquifer, south-central Texas. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report 97-4078, Austin, Texas.

Kang, F., Jin, M. & Qin, P., 2011. Sustainable yield of a karst aquifer system: a case study of Jinan springs in northern China. *Hydrogeology Journal* 19: 851-863.

Kaushal, S.S., Groffman, P.M., Band, L.E., Elliott, E.M., Shields, C.A. & Kendall, C. 2011. Tracking nonpoint source nitrogen pollution in human-impacted watersheds. *Environmental Science and Technology* 45: 8225-8232.

Kellman, L.M. & Hillaire-Marcel, C. 2003. Evaluation of nitrogen isotopes as indicators of nitrate contamination sources in an agricultural watershed. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 95: 87-102.

Kennedy, C.D., Genereux, D.P., Corbett, D.R. & Mitsova, H. 2009. Relationships among groundwater age, denitrification and the coupled groundwater and nitrogen fluxes through a streambed. *Water Resources Research* 45: 1-15.

Koba, K., Tokuchi, N., Wada, E., Nakajima, T. & Iwatsubo, G. 1997. Intermittent denitrification: The application of a  $^{15}\text{N}$  natural abundance method to a forested ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 5043-5050.

Köhler, J., Gelbrecht, J. & Pusch, M. 2002. Die Spree: zustand, problem, entwicklungsmöglichkeiten. *Limnologie aktuell*, Band 10, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.

Komor, S.C. 1997. Boron contents and isotopic composition of hog manure, selected fertilizers, and water in Minnesota. *Journal of Environmental Quality* 26: 1212-1222.

Korom, S.E. 1992. Natural denitrification in the saturated zone: a review. *Water Resources Research* 28: 1657-1668.

Kovács, A. 2003. Geometry and hydraulic parameters of karst aquifers: A hydrodynamic modelling approach. Doctoral thesis, University of Neuchâtel, Switzerland, 131 pp.

Kuniansky, E.L., Halford, K.J. & Shoemaker, W.B. 2008. Permeameter data verify new turbulence process for MODFLOW. *Ground Water* 46: 768-771.

- Labagh, J.W., Rosenberry, D.O. & Winter, T.C. 1995. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 52: 754-767.
- Lang, Y.C., Liu, C.Q., Zhao, Z.Q., Li, S.L. & Han, G.L. 2006. Geochemistry of surface and ground water in Guiyang, China: Water/rock interaction and pollution in a karst hydrological system. Applied Geochemistry 21: 887-903.
- Lange, J., Arbel, Y., Grodek, T. & Greenbaum, N. 2010. Water percolation process studies in a Mediterranean karst area. Hydrological Processes 24: 1866-1879.
- Langmuir, D. 1971. Geochemistry of some carbonate ground waters in Central Pennsylvania. Geochimica et Cosmochimica Acta 35: 1023-1045.
- Langmuir, D. 1997. Aqueous environmental geochemistry. Prentice Hall, New Jersey, 600 pp.
- Langston, A.L., Screaton, E.J., Martin, J.B. & Bailly-Comte, V. 2012. Interaction of diffuse and focused allogenic recharge in an eogenetic karst aquifer (Florida, USA). Hydrogeology Journal 20: 755-766.
- Lappala, E.G., Healy, R.W. & Weeks, E.P. 1987. Documentation of computer program VS2D to solve the equations of fluid flow in variably saturated porous media: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 83-4099, 184 pp.
- Leibundgut, C. 1998. Vulnerability of karst aquifers. In: IAHS Publication 247. Karst hydrology, pp. 45-60.
- Letolle, R. 1980. Nitrogen-15 in the natural environment. In: Fritz, P. & Fontes, J.C., (eds), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. The Terrestrial Environment, vol.1. Elsevier, Amsterdam, pp. 407-433.
- Li, X., Masuda, H., Koba, K. & Zeng, H. 2007. Nitrogen isotope study on nitrate-contaminated groundwater in the Sichuan Basin, China. Water Air Soil Pollution 178: 145-156.
- Lin, H.J., Richards, D.R., Talbot, C.A., Yeh, G.T., Cheng, J. & Cheng, H. 1997. FEMWATER: a three-dimensional finite element computer model for simulating density-dependent flow and transport in variably saturated media. US Army Corps of Engineers and Pennsylvania State University Technical Report CHL-97-12.
- Liu, C.Q., Li, S.L., Lang, Y.C. & Xiao, H.Y. 2006. Using  $\delta^{15}\text{N}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values to identify nitrate sources in karst ground water, Guiyang, Southwest China. Environmental Science and Technology 40: 6928-6933.
- Llamas, M.R. 1991. Observaciones sobre la declaración de sobreexplotación del acuífero del Campo de Montiel. Informe realizado para la Asociación de Titulares de Aguas Subterráneas del Acuífero nº 24, 30 pp.
- Loáiciga, H. A., Maidment, D. & Valdes, J. B. 2000. Climate change impacts in a regional karst aquifer, Texas, USA. Journal of Hydrology 227: 173-94.

- Lohse, K.A., Brooks, P.D., McIntosh, J.C., Meixner, T. & Huxman, T.E. 2009. Interactions between biogeochemistry and hydrologic systems. *Annual Review of Environment and Resources* 34: 65-96.
- López-Chicano, M., Bouamama, M., Vallejos, A. & Pulido-Bosch, A. 2001. Factors which determine the hydrogeochemical behaviour of karstic springs. A case study from the Betic Cordilleras, Spain. *Applied Geochemistry* 16: 1179-1192.
- López-Sanz, G. 1996. La gestión del agua subterránea en la cuenca alta del río Guadiana: de la economía convencional a la economía ecológica. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Económicas y Empresariales, Universidad de Castilla-La Mancha, Spain.
- López-Sanz, G. 1998. Humedales y agricultura de regadío: el caso de la cuenca alta del río Guadiana. *Agricultura y Sociedad* 86: 249-272.
- Lorite-Herrera, M. & Jiménez-Espinosa, R. 2008. Impact of agricultural activity and geologic controls on groundwater quality of the alluvial aquifer of the Guadalquivir River (Province of Jaén, Spain): a case study. *Environmental Geology* 54: 1391-1402.
- Lorite-Herrera, M., Jiménez-Espinosa, R., Jiménez-Millán, J. & Hiscock, K.M. 2008. Integrated hydrochemical assessment of the Quaternary alluvial aquifer of the Guadalquivir river, southern Spain. *Applied Geochemistry* 23: 2040-2054.
- Mangin, A. 1984. Pour une meilleure connaissance des systèmes hydrologiques á partir des analyses corrélatoires et spectrales. *Journal of Hydrology* 67: 25-43.
- Mariotti, A., Landreau, A. & Simon, B. 1988.  $^{15}\text{N}$  isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: application to the chalk aquifer of northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 1869-1878.
- MARM. 2007. 3er Informe sobre la aplicación de la condicionalidad en España. Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino, Subdirección General de Ayudas Directas, Madrid.
- MARM. 2009. Estadística Anual. Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino, Secretaría General Técnica, Madrid.
- Marsily, G., Ledoux, E., Levassor, A., Poitrinal, D. & Salem, A. 1978. Modelling multilayered aquifer systems: theory and applications. *Journal of Hydrology* 36: 1-34.
- Martin, J.M., Screaton, E.J. & Martin, J.B. 2006. Monitoring well responses to karst conduit head fluctuations: implications for fluid exchange and matrix transmissivity in the Floridan aquifer. In: Harmon, R.S. & Wicks, C. (eds). *Perspectives on karst geomorphology, hydrology and geochemistry-A tribute volume to D. Ford and W.B. White*: Geological Society of America Special Paper 404, pp. 209-217.
- Martínez-Bastida, J. 2009. El nitrógeno en las aguas subterráneas de la Comunidad de Madrid: descripción de los procesos de contaminación y desarrollo de herramientas para

la designación de zonas vulnerables. Tesis Doctoral. Universidad de Alcalá de Henares, Madrid.

Martínez-Cortina, L., Mejías-Moreno, M., Díaz-Muñoz, J.A., Morales-García, R. & Ruíz-Hernández, J.M. 2011. Cuantificación de recursos hídricos subterráneos en la cuenca alta del Guadiana. Consideraciones respecto a las definiciones de recursos renovables y disponibles. *Boletín Geológico y Minero* 122: 17-36.

Martínez-Santos, P. 2012. BalanceReader. Madrid.

Martínez-Santos, P., de Stefano, L., Llamas, M.R. & Martínez-Alfaro, P.E. 2008a. Wetland restoration in the Mancha Occidental aquifer, Spain: a critical perspective on water, agricultural and environmental policies. *Restoration Ecology* 16: 511-521.

Martínez-Santos, P., Llamas, M.R. & Martínez-Alfaro, P.E. 2008b. Vulnerability assessment of groundwater resources: a modelling-based approach to the Mancha Occidental aquifer, central Spain. *Environmental Modelling & Software* 23: 1145-1162.

Master, Y., Shavit, U. & Shaviv, A. 2005. Modified isotope pairing technique to study N transformations in polluted aquatic systems: theory. *Environmental Sciences and Technology* 39: 1749-1756.

McClain, M.E., Boyer, E.W., Dent, C.L., Gergel, S.E., Grimm, N.B., Groffman, P.M., Hart, S.C., Harvey, J.W., Johnston, C.A., Mayorga, E., McDowell, W.H. & Pinay, G. 2003. Biogeochemical hot spots and hot moments at the interface of terrestrial and aquatic ecosystems. *Ecosystems* 6: 301-312.

McCrackin, M.L. & Elser, J.J. 2010. Atmospheric nitrogen deposition influences denitrification and nitrous oxide production in lakes. *Ecology* 91: 528-539.

McDonald, M.G. & Harbaugh, A.W. 2003. The history of MODFLOW. *Ground Water* 41: 280-283.

McMahon, P.B., Böhlke, J.K. & Bruce, B.W. 1999. Denitrification in marine shales in northeastern Colorado. USA. *Water Resources Research* 35: 1629-1642.

McMahon, P.B. & Böhlke, J.K. 2006. Regional patterns in the isotopic composition of natural and anthropogenic nitrate in groundwater, High Plains, U.S.A. *Environmental Science and Technology* 40: 2965-2970.

McMahon, P.B., Böhlke, J.K., Kauffman, L.J., Kipp, K.L., Landon, M.K., Crandall, C.A., Burow, K.R. & Brown, C.J. 2008. Source and transport controls on the movement of nitrate to public supply wells in selected principal aquifers of the United States. *Water Resources Research* 44: 1-17.

Mengis, M., Schiff, S.L., Harris, M., English, M.C., Aravena, R., Elgood, R.J. & MacLean, A. 1999. Multiple geochemical and isotopic approaches for assessing ground water NO<sub>3</sub><sup>-</sup> elimination in a riparian zone. *Ground Water* 37: 448-457.



- Mengis, M., Walther, U., Bernasconi, S.M. & Wehrli, B. 2001. Limitations of using  $\delta^{18}\text{O}$  for the source identification of nitrate in agricultural soils. *Environmental Science and Technology* 35: 1840-1844.
- Merz, C., Steidl, J. & Dannowski, R. 2009. Parameterization and regionalization of redox based denitrification for GIS-embedded nitrate transport modeling in Pleistocene aquifer systems. *Environmental Geology* 58: 1587-1599.
- Messer, J. & Brezonik, P.L. 1978. Denitrification in the sediments of Lake Okeechobee, Florida. *Verhandlungen Internationale Vereinigung für Theoretische und Angewandte Limnologie* 20: 2207-2216.
- Milanovic, P.T., 2004. Water resources engineering in karst. CRC Press, UK, 312 pp.
- Miyagi, K.M., Kinugasa, T., Hikosaka, K. & Hirose, T. 2007. Elevated  $\text{CO}_2$  concentration, nitrogen use, and seed production in annual plants. *Global Change Biology* 13: 2161-2170.
- Mohammadi, Z. 2009. Assessing hydrochemical evolution of groundwater in limestone terrain via principal component analysis. *Environmental Earth Sciences* 59: 429-439.
- Molina, J.A.E., Clapp, C.E., Shaffer, M.J., Chichester, F.W. & Larson, W.E. 1982. NCSOIL, A model of nitrogen and carbon transformations in soil: description, calibration and behaviour. *Soil Science Society of American Journal* 47: 85-91.
- Molot, L.A. & Dillon, P.J. 1993. Nitrogen mass balance and denitrification rates in central Ontario lakes. *Biogeochemistry* 20: 195-212.
- Montero, E., Martínez-Alfaro, P.E. & López-Camacho, B. 1989. Influencia de las extracciones de agua subterránea en el Campo de Montiel sobre el Parque Natural de las Lagunas de Ruidera. En: Congreso Nacional "La sobreexplotación de acuíferos", Almería, pp. 397-411.
- Montero, E. 1994. Funcionamiento hidrogeológico del sistema de las lagunas de Ruidera. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Montero, E. 2000. Contribución al estudio de la geometría y los límites del acuífero del Campo de Montiel. Instituto de Estudios Albacetenses, Albacete, 177 pp.
- Montero, E. & Rincón, P.J. 2004. Condicionantes geológicos estructurales de la unidad hidrogeológica del Campo de Montiel. En: Actas II Jornadas sobre el Medio Natural Albacetense. Instituto de Estudios Albacetenses, Albacete, pp. 627-638.
- Moore, P.J., Martin, J.B., Sreaton, E.J. & Neuhoﬀ, P.S. 2010. Conduit enlargement in an eogenetic karst aquifer. *Journal of Hydrology* 393: 143-155.
- Moral, F., Cruz-Sanjulián, J.J. & Olías, M. 2008. Geochemical evolution of groundwater in the carbonate aquifers of Sierra de Segura (Betic Cordillera, southern Spain). *Journal of Hydrology* 360: 281-296.

- Moreno, F., Cayuela, J.A., Fernández, J.E., Fernández-Boy, E., Murillo, J.M. & Cabrera, F. 1996. Water balance and nitrate leaching in an irrigated maize crop in SW Spain. *Agricultural Water Management* 32: 71-83.
- Moreno-Rodríguez, J.M. (ed.) 2005. Evaluación preliminar de los impactos en España por efecto del Cambio Climático. Ministerio de Medio Ambiente, Madrid, 846 pp.
- Newman, B.D., Vivoni, E.R. & Groffman, A.R. 2006. Surface water-groundwater interactions in semiarid drainages of the American southwest. *Hydrological Processes* 20: 3371-3394.
- Nguyen, T.G., de Kok, J.L. & Titus, M.J. 2007. A new approach to testing an integrated water systems model using qualitative scenarios. *Environmental Modelling and Software* 22: 1557-1571.
- Nielsen, L.P. 1992. Denitrification in sediment determined from nitrogen isotope pairing. *Microbiology Ecology* 86: 357-362.
- Niñerola-Plá, S. & Torrens, J. 1979. Características hidrogeológicas generales de la Cuenca Alta del Río Guadiana. En: *Hidrogeología y Recursos Hidráulicos*, Vol. IV, Madrid, pp. 309-326.
- OECC, 2006. Plan Nacional de Adaptación al Cambio Climático: marco para la coordinación entre administraciones públicas para las actividades de evaluación de impactos, vulnerabilidad y adaptación al Cambio Climático. Secretaría General para la Prevención de la Contaminación y del Cambio Climático, Ministerio del Medioambiente. <http://www.marm.es>.
- Olesen, J.E., Carter, T.R., Díaz-Amróna, C.H., Fronzek, S., Heidmann, T., Hickler, T., Holt, T., Minguez, M.I., Morales, P., Palutikov, J., Quemada, M., Ruiz-Ramos, M., Rubæk, G., Sau, F., Smith, B. & Sykes, M. 2007. Uncertainties in projected impacts of climate change on European agriculture and ecosystems based on scenarios from regional climate models. *Climate Change* 81: 123-143.
- Ordóñez, S., González Martín, J.A., García del Cura, M.A. & Pedley, H.M. 2005. Temperate and semi-arid tufas in the Pleistocene to Recent fluvial barrage system in the Mediterranean area: The Ruidera Lakes Natural Park (central Spain). *Geomorphology* 69: 332-350.
- OSE. 2011. Biodiversidad en España: base de la sostenibilidad ante el cambio global. Observatorio de la Sostenibilidad en España. Madrid, 503 pp.
- O'Shea, L. & Wade, A. 2009. Controlling nitrate pollution: an integrated approach. *Land Use Policy* 26: 799-808.
- Otero, N., Torrento, C., Soler, A., Mencia, A. & Mas-Pla, J. 2009. Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: The case of Plana de Vic (Osona, Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment* 133: 103-113.

- Özen, A., Karapnar, B., Kucuk, I., Jeppesen, E. & Beklioglu, M. 2010. Drought-induced changes in nutrient concentrations and retention in two shallow Mediterranean lakes subjected to different degrees of management. *Hydrobiologia* 646: 61-72.
- Pacheco, J. & Cabrera, S. 1997. Groundwater contamination by nitrates in the Yucatan Península, México. *Hydrological Journal* 5: 47-53.
- Pacheco, F.A.L. & Szocs, T. 2006. Dedolomitization reactions driven by anthropogenic activity on loessy sediments, SW Hungary. *Applied Geochemistry* 21: 614-631.
- Palmer, A.N. 1991. Origin and morphology of limestone caves. *Geological Society of American Bulletin* 103: 1-25.
- Panagopoulos, G., Lambrakis, N., Tsolis-Katagas, P. & Papoulis, D. 2004. Cation exchange processes and human activities in unconfined aquifers. *Environmental Geology* 46: 542-552.
- Panagopoulos, G., Lambrakis, N., Katagas, C., Papoulis, D. & Tsolis-Katagas, P. 2005. Water-rock interaction induced by contaminated groundwater in a karst aquifer, Greece. *Environmental Geology* 49: 300-313.
- Panagopoulos, G. & Lambrakis, N. 2006. The contribution of time series analysis to the study of the hydrodynamic characteristics of the karst systems: Application on two typical karst aquifers of Greece (Trifilia, Almyros Crete). *Journal of Hydrology* 329: 368-376.
- Panno, S.V., Hackley, K.C., Hwang, H.H. & Kelly, W.R. 2001. Determination of the sources of nitrate contamination in karst springs using isotopic and chemical indicators. *Chemical Geology* 179: 113-128.
- Parkhurst, D.L., Plummer, L.N. & Thorstenson, D.C. 1982. BALANCE-a computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in ground water. USGS, Water Resources Investigations Report 82-14.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS, Water Resources Investigations Report 99-4259. Denver, Colorado.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. 2003. PHREEQC: A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS, Washington, DC.
- Parkhurst, D.L. & Charlton, S.R. 2008. NetpathXL – An excel interface to the program NETPATH. Techniques and Methods 6-A26. USGS, Washington, DC.
- Parton, W.J., Stewart, J.W.B. & Cole, C.V. 1988. Dynamics of C, N, P and S in grassland soils: a model. *Biogeochemistry* 5: 109-131.

- Patil, R., Olesen, J.E., Legdsmand, M. & Porter, J.R. 2010. Effect of soil warming and rainfall patterns on soil N cycling in Northern Europe. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 139: 195-205.
- Pauwels, H., Foucher, J.C. & Kloppmann, W. 2000. Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes. *Chemical Geology* 168: 307-324.
- Peña-Haro, S. 2009. A hydro-economic modeling framework for optimal management of groundwater nitrate pollution from agriculture. PhD Thesis, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia.
- Peña-Haro, S., Llopis-Albert, C., Pulido-Velázquez, M. & Pulido-Velázquez, D. 2010. Fertilizer standards for controlling groundwater nitrate pollution from agriculture: El Salobral-Los Llanos case study, Spain. *Journal of Hydrology* 392: 174-187.
- Pérez, M., Montero, E. & Checa, M.J. 2003. Utilización de un SIG en el cálculo de las variaciones hídricas del acuífero del Campo de Montiel (Ciudad Real, España). *Ciencias de la tierra (UNL)* V: M29-M32.
- Pérez-Bielsa, C., Lambán, L.J., Plata, J.L., Rubio, F.M. & Soto, R. 2012. Characterization of a karstic aquifer using magnetic resonance sounding and electrical resistivity tomography: a case-study of Estaña Lakes (northern Spain). *Hydrogeology Journal* 20: 1045-1059.
- Piña-Ochoa, E. 2007. Biogeoquímica del nitrógeno en ambientes acuáticos: Lagunas de Ruidera. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.
- Piña-Ochoa, E. & Álvarez-Cobelas, M. 2006. Denitrification in aquatic environments: a cross-system analysis. *Biogeochemistry* 81: 111-130.
- Plata-Bedmar, A. 2006. Presente y futuro del tritio natural como herramienta de investigación hidrológica. *Ingeniería Civil* 143: 1-15.
- Plummer, L.N. 1975. Mixing of sea water with calcium carbonate ground water. In *Quantitative studies in the geological sciences*, Geological Society of America Memoirs 142: 219-236.
- Plummer, L.N., Busby, J.F., Lee, R.W. & Hanshaw, B.B. 1990. Geochemical modelling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming and South Dakota. *Water Resources Research* 26: 1981-2014.
- Plummer, L.N., Prestemon, E.C. & Parkhurst, D.L. 1994. An interactive code (NETPATH) for modelling NET geochemical reactions along a flow path - Version 2.0. *Water-Resources Investigations Rep* 94-4169. USGS, Washington, DC.
- Plummer, L.N. & Sprinkle, C.L. 2001. Radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater from confined parts of the Upper Floridan aquifer, Florida, USA. *Hydrogeology Journal* 9: 127-150.

- Postma, D. 1990. Kinetics of nitrate reduction by detrital Fe(II)-silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54: 903-908.
- Pruess, K., Wang, J.S.Y. & Tsang, Y.W. 1986. Effective continuum approximation for modeling fluid flow in fractured porous tuff. Report SAN F86-7000, Sandia National Laboratories, Albuquerque, N.M.
- Pulido-Leboeuf, P. 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain). *Applied Geochemistry* 19: 1517–1527.
- Quinn, J.J., Tomasko, D. & Kuiper, J.A. 2006. Modeling complex flow in a karst aquifer. *Sedimentary Geology* 184: 343-351.
- Rabalais, N.N. 2002. Nitrogen in aquatic ecosystems. *Ambio: A Journal of the Human Environment* 31: 102-112.
- Raines, M.A. & Dewers, T.A. 1997. Dedolomitization as a driving mechanism for karst generation in Permian Blaine formation, southwestern Oklahoma, USA. *Carbonate Evaporite* 12: 24-31.
- Ramos, C., Agut, A. & Lidón, A. 2002. Nitrate leaching in important crops of the Valencian Community region (Spain). *Environmental Pollution* 118: 215–223.
- Rasmussen, J.B., Godbout, L. & Schallenberg, M. 1989. The humic content of lake water and its relationship to watershed and lake morphometry. *Limnology and Oceanography* 34: 1336-1343.
- Reeves, M., Ward, D.S., Johns, N.D. & Cranwell, R.M. 1986. Theory and implementation for SWIFT II: the Sandia Waste-Isolation Flow and Transport model for fractured media. Release 4.84. SAND83-1159, NUREG/CR-3328. Albuquerque, New Mexico. Sandia National Laboratories.
- Rijtema, P.E. & Kroes, J.G. 1991. Some results of nitrogen simulations with the model ANIMO. *Fertilizer Research* 27: 189-198.
- Rincón, P.J. 1999. Análisis de la deformación incidente durante el periodo geotectónico en el antepaís bético (España central): implicaciones morfoestructurales y origen del volcanismo del Campo de Calatrava (contrastación con otros entornos ígneos). Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid. Madrid.
- Rincón, P.J. & Vegas, R. 1996. Neotectónica en el antepaís castellano de las cordilleras Béticas orientales. *Geogaceta* 20: 929-931.
- Rincón, P.J., Montero, E. & Vegas, R. 2001a. Marco tectónico de la unidad hidrogeológica del Campo de Montiel, provincias de Ciudad Real y Albacete, España central. *Revista de la Sociedad Geológica* 14: 213-225.
- Rincón, P.J., Montero, E. & Vegas, R. 2001b. Contexto tectónico del Parque Natural de las Lagunas de Ruidera (acuífero del Campo de Montiel). *Geogaceta* 30: 131-134.

- Ritorto, M., Sreaton, E.J., Martin, J.B. & Moore, P.J. 2009. Relative importance and chemical effects of diffuse and focused recharge in an eogenetic karst aquifer: an example from the unconfined upper Floridan aquifer, USA. *Hydrogeology Journal* 17: 1687-1698.
- Rivett, M.O., Smith, J.W.N., Buss, S.R. & Morgan, P. 2007. Nitrate occurrence and attenuation in the major aquifers of England and Wales. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 40: 335-352.
- Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W.N. & Bemment, C.D. 2008. Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes. *Water Research* 42: 4215-4232.
- Rodier, J.A. 1990. *Análisis de aguas*. Editorial Omega. Barcelona, 1080 pp.
- Rodríguez Martín-Doimedadiós, R. 2000. Aportaciones al conocimiento del estado medioambiental de hidrosistemas de interés internacional situados en Castilla-La Mancha. Tesis Doctoral. Ediciones de la Universidad de Castilla- La Mancha. Cuenca, 584 pp.
- Ross, A. & Martínez-Santos, P. 2009. The challenge of groundwater governance: case studies from Spain and Australia. *Regional Environmental Change* 10: 299-310.
- Ryan, M. & Meiman, J. 1996. An examination of short-term variations in water quality at a karst spring in Kentucky. *Ground Water* 34: 23-30.
- Sacks, L.A., Herman, J.S. & Kauffman, S.J. 1995. Controls on high sulfate concentrations in the Upper Floridan aquifer in southwest Florida. *Water Resources Research* 31: 2541-2551.
- Sánchez-Pérez, J.M., Antigüedad, I., Arrate, I., García-Linares, C. & Morell, I. 2003. The influence of nitrate leaching through unsaturated soil on groundwater pollution in an agricultural area of the Basque country: a case study. *The Science of the Total Environment* 317: 173-187.
- San Juan-Juan José, Y. 2011. La Política Agraria Común en el Alto Guadiana: implicaciones sobre el estado de los recursos hídricos. Proyecto de fin de máster. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. Madrid.
- Saunders, D.L. & Kalff, J. 2001a. Nitrogen retention in wetlands, lakes and rivers. *Hydrobiologia* 443: 205-212.
- Saunders, D.L. & Kalff, J. 2001b. Denitrification rates in the sediments of lake Memphremagog, Canadá, USA. *Water Resources* 35: 1897-1904.
- Scanlon, B.R., Mace, R.E., Barrett, M.E. & Smith, B. 2003. Can we simulate regional groundwater flow in a karst system using equivalente porous media models? Case study Barton Springs Edwards Aquifer, USA. *Journal of Hydrology* 276: 137-158.

- Schindler, D.W., Dillon, P.J. & Schreier, H. 2006. A review of anthropogenic sources of nitrogen and their effects on Canadian aquatic ecosystems. *Biogeochemistry* 79: 25-44.
- Schlesinger, W.H. 1997. *Biogeochemistry: an analysis of global change*. Academic Press. San Diego, California, USA.
- Schlesinger, W.H. 2009. On the fate of anthropogenic nitrogen. *Proceedings of National Academy of Sciences, PNAS* 106: 203-208.
- Schwientek, M., Einsiedl, F., Stichler, W., Stögbauer, A., Strauss, H. & Maloszewski, P. 2008. Evidence for denitrification regulated by pyrite oxidation in a heterogeneous porous groundwater system. *Chemical Geology* 255: 60-67.
- Screaton, E., Martin, J.B., Ginn, B. & Smith, L. 2004. Conduit properties and karstification in the unconfined Floridan aquifer. *Ground Water* 42: 338-346.
- Seitzinger, S. 1988. Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: ecological and geochemical significance. *Limnology and Oceanography* 33: 702-724.
- Seitzinger, S., Harrison, J.A., Böhlke, J.K., Bouwman, A.F., Lowrance, R., Peterson, B., Tobias, C. & Van Drecht, G. 2006. Denitrification across landscapes and waterscapes: a synthesis. *Ecological Applications* 16: 2064-2090.
- Seitzinger, S.P., Mayorga, E., Bouwman, A.F., Kroeze, C., Beusen, A.H.W., Billen, G., Van Drecht, G., Dumont, E., Fekete, B.M., Garnier, J. & Harrison, J.A. 2010. Global river nutrient export: a scenario analysis of past and future trends. *Global Biogeochemical Cycles* 24: 1-16.
- Shaffer, M.J., Halvorson, A.D. & Pierce, F.J. 1991. Nitrate leaching and economic analysis Packaged (NLEAP): model description and application. In: R.F. Follett, et al. (eds). *Managing Nitrogen for Groundwater Water Quality and Farm Profitability*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 285-322.
- Shamrukh, M., Corapcioglu, M. & Hassona, F. 2001. Modeling the effect of chemical fertilizers on ground water quality in the Nile Valley Aquifer, Egypt. *Ground Water* 39: 59-67.
- Shapiro, A.M. 2011. The challenge of interpreting environmental tracer concentrations in fractured rock and carbonate aquifers. *Hydrogeology Journal* 19: 9-12.
- Shoemaker, W., Kuniansky, E., Birk, S., Bauer, S. & Swain, E. 2008. Documentation of a conduit flow process (cfp) for modflow-2005. USGS. *Techniques and Methods* 6-A24. Reston, Virginia.
- Shopov, Y., Stoykova, D., Tsankov, L., Marinova, E., Sauro, U., Borsato, A., Cucchi, F., Forti, P., Piccini, L., Ford, D.C. & Yonge, C.J. 2006. Past annual variations of the karst denudation rates. En: Durán, J.J., Andreo, B., y Carrasco, F (eds). *Karst, cambio climático y aguas subterráneas*. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: Hidrogeología y Aguas Subterráneas 18, Madrid, pp. 487-494.

- Silva, S.R., Kendall, C., Wilkison, D.H., Ziegler, A.C., Chang, C.C.Y. & Avanzino, R.J. 2000. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *Journal of Hydrology* 228: 22-36.
- Singleton, M.J., Woods, K.N., Conrad, M.E., DePaolo, D.J. & Dresel, P.E. 2005. Tracking sources of unsaturated zone and groundwater nitrate contamination using nitrogen and oxygen stable isotopes at the Hanford site, Washington. *Environmental Science and Technology* 39: 3563-3570.
- Singleton, M.J., Esser, B.K., Moran, J.E., Hudson, G.B., McNab, W.W. & Harter, T. 2007. Saturated zone denitrification: potential for natural attenuation of nitrate contamination in shallow groundwater under dairy operations. *Environmental Sciences and Technology* 41: 759-765.
- Smith, R.L., Garabedian, S.P. & Brooks, M.H. 1996. Comparison of denitrification activity measurements in groundwater using cores and natural-gradient tracer tests. *Environmental Sciences and Technology* 30: 3448-3456.
- Soana, E., Racchetti, E., Laini, A., Bartoli, M. & Viaroli, P. 2011. Soil budget, net export and potential sinks of nitrogen in the Lower Oglio river watershed (northern Italy). *Soil Air Water* 39: 956-965.
- Sophocleous, M. 2002. Interactions between groundwater and surface water: the state of the science. *Hydrogeology Journal* 10: 52-67.
- Soranno, P.A., Webster, K.E., Riera, J.L., Kratz, T.K., Baron, J.S., Bukaveckas, P.A., Kling, G.W., White, D.S., Caine, N., Lathrop, R.C. & Leavitt, P.R. 1999. Spatial variations among lakes within landscapes: ecological organization along lake chains. *Ecosystems* 2: 395-410.
- Stanford, G., Dzienia, S. & Pol, V. 1975. Effect of temperature on denitrification rate in soils. *Soil Science Society of America Journal* 39: 867-870.
- Starr, R.C. & Gillham, W.R. 1989. Controls on denitrification in shallow unconfined aquifers. In: Kobus, H.E., Kizzelbach, W. (eds). *Contaminant transport in groundwater*. Balkema, Rotterdam, pp. 51-56.
- Starr, R.C. & Gillham, W.R. 1993. Denitrification and organic carbon availability in two aquifers. *Ground Water* 31: 934-947.
- StatSoft, Inc. 2004. STATISTICA (data analysis software system), version 6. [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com).
- Steingruber, S.M., Friedrich, J., Gächter, R. & Wehrli, B. 2001. Measurement of denitrification in sediments with the  $^{15}\text{N}$  isotope pairing technique. *Applied and Environmental Microbiology* 67: 3771-3778.
- Stevenson, F.J. 1986. *Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients*. John Wiley & Sons, New York, 380 pp.



- Strebel, O., Duynisveld, W.H.M. & Böttcher, J. 1989. Nitrate pollution in western Europe. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 26: 189-214.
- Strebel, O., Böttcher, J. & Fritz, P. 1990. Use of isotope fractionation of sulfate-sulfur and sulfate-oxygen to assess bacterial desulfurication in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology* 121: 155-172.
- Sudicky, E.A. & McLaren, R.G. 1992. User's guide for FRACTRAN: an efficient simulators for two-dimensional, saturated groundwater flow and solute transport in porous or discretely fractured porous formations. Groundwater Simulations Group, Institute for Groundwater Research, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canadá. N2L 3G1.
- Tesoriero, A.J., Liebscher, H. & Cox, S.E. 2000. Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flowpaths. *Water Resources Research* 36: 1545-1559.
- Teutsch, G. 1988. Grundwassermodele im karst: Praktische ansatze am beispiel zweier einzugsgebiete im tiefen und seichten malmkarst der Swabischer Alb. Ph.D. thesis, University of Tübingen.
- Teutsch, G. 1993. An extended double-porosity concept as a practical modelling approach for a karstified terrain. In: *Hydrogeological Processes in Karst Terrains*. IAHS Publications No. 207, pp. 281-292.
- Therrien, R., Sudicky, E.A. & McLaren, R.G. 1994. User's guide for FRAC3DVS: an efficient simulator for three-dimensional, saturated-unsaturated groundwater flow and chain-decay solute transport in porous or discretely-fractured porous formations. Waterloo, Ontario, Canada. Waterloo Centre for Groundwater Research, University of Waterloo.
- Thornley, J.H.M. & Verberne, E. 1989. A model of nitrogen flow in grassland. *Plant, Cell and Environment* 12: 863-886.
- Thornthwaite, C.W. 1948. An approach toward a rational classification of climate. *Geographical Review* 38: 55-94.
- Thrailkill, J. 1968. Chemical and hydrologic factors in the excavation of limestone caves. *Bulletin Geological Society of America* 79: 19-46.
- Thrailkill, S.B., Sullivan, B. & Gouzie, D.R. 1991. Flow parameters in a shallow conduit-flow carbonate aquifer, Inner Bluegrass karst region, Kentucky, USA. *Journal of Hydrology* 129: 87-108.
- Townsend, M.A. 2001. Use of natural abundance nitrogen-15 isotope method to identify sources of nitrate in groundwater near Oberlin, Kansas. Kansas geological Survey, Open-file report 2001-50, 20 pp.
- Townsend, A.R., Howarth, R.W., Bazzaz, F.A., Booth, R.S., Cleveland, C.C., Collinge, S.K., Dobson, A.P., Epstein, P.R., Holland, E.A., Keeney, D.R., Mallin, M.A.,

- Rogers, C.A., Wayne, P. & Wolfe, A.H. 2003. Human health effects of a changing global nitrogen cycle. *Frontiers in Ecology and the Environment* 1: 240-246.
- Travis, B.J. 1984. TRACR3D: A Model of Flow and Transport in Porous/Fractured Media. LA-9667-MS, Los Alamos National Laboratory. 190 pp.
- Truesdell, A.H. & Jones, B.F. 1974. WATEQ, A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters: *Journal of Research, U.S. Geological Survey*, v. 2, pp. 233-274.
- Turner, J., Albrechtsen, H.J., Bonell, M., Duguet, J.P., Harris, B., Meckenstock, R., McGuire, K., Moussa, R., Peters, N., Richnow, H.H., Sherwood-Lollar, B., Uhlenbrook, S. & Lanen, H. 2006. Future trends in transport and fate of diffuse contaminants in catchments, with special emphasis on stable isotope applications. *Hydrological Processes* 20: 205-213.
- Uliana, M.M. & Sharp, J.M. 2001. Tracing regional flow paths to major Springs in Trans-Pecos Texas using geochemical data and geochemical models. *Chemical Geology* 179: 53-72.
- Updegraff, C.D. & Lee, C.E. 1991. DCM3D: A dual continuum, three dimensional groundwater flow code for unsaturated, fractured porous media. NUREG/CR-5536, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D.C.
- U.S. EPA. 2012. Ground water sampling. Chapter 10. In: *Technical guidance manual for groundwater investigations*. U.S. Environmental Protection Agency. Coloumbus, Ohio, 67 pp.
- Varela, M. 1991. Situación de la contaminación por nitratos en las aguas subterráneas del territorio peninsular y balear. *Informaciones y estudios del servicio geológico del MOPT* 53: 1-70.
- Vázquez-Márquez, J. 2011. El futuro de la gestión del agua subterránea en el Campo de Montiel. Jornada del X aniversario de AEUAS. El futuro de la gestión del agua subterránea. Lagunas de Ruidera. 26 y 27 de mayo de 2011.
- Vázquez-Rosa, M.L. 2011. Análisis de conflictos socioambientales en el Parque Natural de las Lagunas de Ruidera. La influencia de la agricultura de regadío sobre el turismo. Universidad de Alicante. Instituto Universitario de Investigaciones Turísticas.
- Vesper, D.J., Loop, C.M. & White, W.B. 2003. Contaminant transport in karst aquifers. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers* 1: 1-11.
- Vidon, P., Allan, C., Burns, D., Duval, T.P., Gurwick, N., Inamdar, S., Lowrance, R., Okay, J., Scott, Durelle & Sebestyen, S. 2010. Hot spots and hot moments in riparian zones: potential for improved water quality management. *Journal of the American Water Resources Association* 46: 278-298.
- Vitória, L., Otero, N., Soler, A. & Canals, A. 2004. Fertilizers Characterization: Isotopic data (N, S, O, C, and Sr). *Environmental Science and Technology* 38: 3254-3262.

- Vitória, L., Soler, A., Canals, A. & Otero, N. 2008. Environmental isotopes (N, S, C, O, D) to determine natural attenuation processes in nitrate contaminated Waters: Example of Osona (NE Spain). *Applied Geochemistry* 23: 3597-3611.
- Vitousek, P.M., Aber, J.D., Howarth, R.W., Likens, G.E., Matson, P.A., Schindler, D.W., Schlesinger, W.H. & Tilman, D.G. 1997. Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications* 7: 737-750.
- Vlahovic, T. 2000. Hydrogeochemical characteristics of the Sv. Ivan Spring in Istria, Croatia. *Mining. Geological Petroleum Engineering Bulletin* 12: 29-36.
- Wang, Y., Ma, T. & Luo, Z. 2001. Geostatistical and geochemical analysis of surface water leakage into groundwater on a regional scale: a case study in the Liulin karst system, northwestern China. *Journal of Hydrology* 246: 223-234.
- Wassenaar, L.I. 1995. Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford Aquifer using the isotopes of  $^{15}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{NO}_3^-$ . *Applied Geochemistry* 10: 391-405.
- Webster, C.P., Shepherd, M.A., Goulding, K.W. & Lord, E. 1993. Comparisons of methods for measuring the leaching of mineral nitrogen from arable land. *Journal of Soil Science* 44: 49-62.
- Webster, K.E., Kratz, T.K., Bowser, C.J. & Magnuson, J.J. 1996. The influence of landscape position on lake chemical responses to drought in northern Wisconsin. *Limnology and Oceanography* 41: 977-984.
- Welch, H., Green, C. & Coupe, R.H. 2011. The fate and transport of nitrate in shallow groundwater in northwestern Mississippi, USA. *Hydrogeology Journal* 19: 1239-1252.
- White, W.B. 1984. Rate processes, chemical kinetics and karst landforms development. In: LaFleur, R.G. (ed). *Groundwater as a geomorphic agent*, Boston. Allen and Unwin, Inc, pp 227-248.
- White, W.B. 1999. Conceptual models for karstic aquifers, In: Palmer, A.N., Palmer, M.V., Sasowsky, I.D. (eds). *Proceedings of the Karst Modeling Symposium*, Charlottesville, Virginia, February 24–27, 1999, vol 5. Karst Water Institute, Spec Publ, pp. 11–16.
- White, W.B. 2002. Karst hydrology: recent developments and open questions. *Engineering Geology* 65: 85-105.
- Widory, D., Kloppman, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi, H. & Guinamant, J.L. 2004. Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of Contaminant Hydrology* 72: 165-188.
- Widory, D., Petelet-Giraud, E., Negrel, P. & Ladouche, B. 2005. Tracking the sources of nitrate in groundwater using coupled nitrogen and boron isotopes: A synthesis. *Environmental Science and Technology* 39: 539-548.

- Wigley, T.M. 1973. The incongruent solution of dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37: 1397-1402.
- Wigley, T.M. & Plummer, L.N. 1976. Mixing of carbonate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 989-995.
- Wilson, J.L., Townley, L.R. & Sa da Costa, A. 1979. Mathematical development and verification of a finite element aquifer flow model AQUIFEM-1. Ralph M. Parsons Laboratory for Water Resources and Hydrodynamics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts. Technical Report No. 248.
- Windolf, J., Jeppesen, E., Jensen, J.P. & Kristensen, P. 1996. Modelling of seasonal variation in nitrogen retention and in-lake concentration: A four-year mass balance study in 16 shallow Danish lakes. *Biogeochemistry* 33: 25-44.
- Winter, T.C. 1999. Relation of streams, lakes and wetlands to groundwater flow systems. *Hydrogeology Journal* 7: 28-45.
- Winter, T.C., Buso, D.C., Shattuck, P.C., Harte, P.T., Vroblesky, D.A. & Goode, D.J. 2008. The effect of terrace geology on ground-water movement and on the interaction of ground water and surface water on a mountainside near Mirror Lake, New Hampshire, USA. *Hydrological Processes* 22: 21-32.
- Worthington, S.R.H. 2003. A comprehensive strategy for understanding flow in carbonate aquifer. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers* 1: 1-8.
- Wriedt, G. & Rode, M. 2006. Modelling nitrate transport and turnover in a lowland catchment system. *Journal of Hydrology* 328: 157-176.
- Wriedt, G., Spindler, J., Neef, T., Meibner, R. & Rode, M. 2007. Groundwater dynamics and channel activity as major controls of in-stream nitrate concentrations in a lowland catchment system?. *Journal of Hydrology* 343: 154-168.
- Xepapadeas, A. 2011. The economics of non-point source pollution. *Annual Review of Resource Economics* 3: 355-373.
- Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M. & Boecks, P. 2009. Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate sources identification in surface and groundwater. *Water Research* 43: 1159-1170.
- Yussoff, I., Hiscock, K.M. & Conway, D. 2002. Simulation of the impacts of climate change on groundwater resources in eastern England. In: Hiscock, K.M., Rivett, M.O., Davison, R.M. (eds). *Sustainable groundwater development*. Geological Survey London Special Publication 193, pp. 325-344.
- Zheng, C. 1990. MT3D, A modular three-dimensional transport model for simulation of advection, dispersion, and chemical reactions of contaminants in groundwater systems, Report to the Kerr Environmental Research Laboratory, US Environmental Protection Agency, Ada, OK.

Zheng, C. 1999. MT3D99 a Modular 3D Multispecies Transport Simulator, Users Guide. Chunmiao Zheng in association with S. S. Papadopoulos and Associates Inc., Bethesda, Maryland, USA.

Zheng, C. & Wang, P.P. 1999. MT3DMS, A modular threedimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems: Vicksburg, Mississippi, Waterways Experiment Station, U.S. Army Corps of Engineers.

Zhou, Y., Zwahlen, F. & Wang, Y. 2011. The ancient Chinese notes on hydrogeology. *Hydrogeology Journal* 19: 1103-1114.